



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

**Diseño y desarrollo de nanopartículas de sílice híbridas
fluorescentes como trazadores para el monitoreo de
reservorios petroleros argentinos**

Tesista: Vera María Laura

Director/a: Dr. Félix Requejo

Codirector/a: Dra. Alejandra Calvo

Año: 2018

Resumen

En los últimos años, en la industria del petróleo en la Argentina ha ido en ascenso la necesidad de revertir la declinación en la producción de hidrocarburos a partir de los campos maduros para optimizar la explotación de los mismos. A raíz de ello, uno de los principales objetivos de YPF radica en la incorporación de nuevas tecnologías y mayores inversiones que permitan mejorar los procesos de recuperación secundaria y terciaria. Para minimizar el riesgo de tales operaciones es fundamental disponer de una caracterización completa y precisa del movimiento de los fluidos en los reservorios. Para ello, las pruebas de trazadores resultan ser una herramienta invaluable. En el país, este tipo de ensayos se llevan a cabo con marcadores químicos o radioactivos que conllevan un elevado costo de análisis y una serie de precauciones en su manipulación y descarte. Tales estudios se efectúan mediante contratos de servicios otorgados por empresas extranjeras.

A raíz de la demanda existente, en el presente trabajo de tesis doctoral se propuso el desarrollo de una nueva clase de trazador, los Nanotrazadores Fluorescentes (NT), basados en Nanopartículas (NP) del tipo núcleo-cáscara, para el monitoreo de reservorios petroleros convencionales.

El trabajo puede dividirse en dos partes: una inicial donde se abarca el desarrollo de los procesos de síntesis, con el objetivo de optimizar la ruta de obtención de los NT y una segunda etapa, que comprende la evaluación de la performance del producto mediante ensayos de flujo en una roca modelo que simula la roca reservorio. En la primera etapa se presenta una descripción detallada de cada protocolo de síntesis desarrollado, junto a una completa caracterización morfológica (SEM, SAXS y DLS) y química (DRIFTS y XPS) de los productos obtenidos en cada uno de ellos. Adicionalmente, una vez incorporada la sonda fluorescente, la evaluación de la emisión en distintos medios se realiza a través de técnicas de fluorescencia molecular.

El desarrollo de la síntesis se inició a partir del estudio de las primeras etapas de obtención de NP de sílice con las cualidades buscadas para el núcleo del NT, tamaño cercano a los 100 nm y dispersión reducida. Luego se estudió la funcionalización de estos, tanto interna como superficial, con grupos orgánicos (propilamino). A partir de tales grupos se enlazó de manera covalente la sonda fluorescente y el polímero superficial. Como paso final de esta etapa de síntesis, los núcleos fueron recubiertos con un polímero que les confirió estabilidad coloidal en una matriz acuosa con elevada salinidad (característica propia de los pozos petroleros argentinos). Este último paso completa la estructura núcleo-cáscara que define al NT.

En la etapa final del trabajo se desarrollaron los ensayos de performance de los NT desarrollados, evaluando el flujo de los mismos a través de una roca modelo en condiciones que simulan las propias del reservorio.

Todo el estudio realizado permitió lograr la producción del NT deseado, fácilmente detectable en condiciones similares a las del reservorio y con una mínima interacción con la roca.

Agradecimientos

A lo largo de estos cuatro años de trabajo doctoral he tenido la fortuna de contar con grandes profesionales y sobre todo grandes personas, sin cuya guía y ayuda el camino hubiera sido mucho más difícil de recorrer. Por esta razón, quiero agradecer a cada uno de ellos, que contribuyeron con sus enseñanzas, académicas y humanas, en la elaboración de la presente tesis.

- Félix (mi director) por haberme abierto las puertas de un nutrido grupo de investigación, SUNSET, donde dí mis primeros pasos en el camino de la ciencia y por compartir sus conocimientos.
- Alejandra (mi co - directora) una guía indispensable en este recorrido. La persona que me enseñó todo lo relacionado con la síntesis de materiales, acompañándome y alentándome a cada paso, especialmente por su incondicional apoyo.
- María Laura, por su gran predisposición para colaborar en el trabajo y aportar todo su conocimiento respecto a las técnicas de luminiscencia molecular, junto a Mónica González.
- Cristián, por toda su ayuda y enseñanzas en la interpretación de las técnicas de caracterización dispersivas y en lo que necesitara.
- Melina, mi co-equiper durante los primeros dos años de trabajo.
- Omar y el grupo de Materia Blanda del INIFTA, por haberme recibido como una integrante más, compartiendo su espacio de trabajo y todos sus conocimientos conmigo. Por las risas y la musicalización durante los largos días de síntesis. En especial, a Juan Giussi por haber compartido conmigo los secretos de la cocina de polímeros. Por toda su ayuda y enseñanza.

Debido al carácter de vinculación tecnológica de mi beca, a lo largo de estos cuatro años he tenido constante interacción con un gran grupo profesional y humano en YTEC. Lugar donde además realicé mi último año de trabajo.

- Alejandra Florida, por las incontables horas dedicadas al análisis de microscopia de cada muestra que he sintetizado. Por su gran dedicación y paciencia. No es fácil descifrar el mundo nano a veces.

- Gerardo Martínez, por toda la ayuda y asesoramiento brindado en el empleo del espectrofotómetro IR.
- Antonella Canneva. No solo por sus horas y conocimiento dedicado a la caracterización por XPS, sino también por escucharme y alentarme.
- A todos los chicos de la gerencia de analítica, excelentes personas que desde el primer momento me hicieron sentir como en casa.
- A la gerencia de Ingeniería de Yacimientos, Diego, Diana, M. Isabel, Isabel, Leticia, Vanesa, Neri, Darío, Solana, Ariel, Catalina, Álvaro quienes me recibieron en mi último año de tesis doctoral y desde el primer momento me ayudaron en todo lo que necesité. Un grupo de grandes personas y profesionales que hicieron que cada día quisiera estar ahí aprendiendo cosas nuevas. Gracias por ser mis guías dentro de un entorno nuevo para mí.
- A Ceci, Manu, Noé, Lucia, Santiago, por los grandes momentos compartidos.

Un lugar de trabajo se vuelve nuestro lugar cuando nos cruzamos con tanta gente valiosa, desde lo profesional y humano.

Un especial agradecimiento a las instituciones que fueron fundamentales para el desarrollo de la tesis:

- CONICET-YTEC, por la cofinanciación de la beca que hizo posible el desarrollo de mis tareas como estudiante de doctorado.
- INIFTA, por brindarme el lugar de trabajo y el laboratorio donde realicé la mayor parte del trabajo.

Por último, y no menos importante, unos agradecimientos personales:

- A Liliana (mi madre) a quien volví experta en nanotecnología y en sobrellevar todo altibajo emocional que un estudiante de doctorado puede vivir. Por acompañarme, escucharme y siempre estar.
- A mi gran amiga, Loreley, una gran compañera de risas y reflexiones. Por su incondicional apoyo.

- A Mercedes (mechi) vecina de laboratorio y gran compañera, por las horas de terapia compartidas y los buenos mates.

Índice

Capítulo 1. Introducción.

1.1	Conceptos generales	3
1.2	Trazadores	9
1.2.1	Clasificación de trazadores	9
1.2.2	Ensayos con trazadores	13
1.2.3	Una nueva clase de trazadores: Nanotrazadores	15
1.3	Motivación y objetivos del trabajo de tesis	16
1.4	Referencias	21

Capítulo 2. Materiales y Métodos.

2.1	Esquema general	26
2.2	Síntesis del núcleo del trazador	29
2.2.1	Nanopartículas de sílice	29
2.2.2	Funcionalización con grupos amino	31
2.2.3	Funcionalización con sonda fluorescente	32
2.2.3. A.	Incorporación del Isotiocianato de Fluoresceína	32
2.2.3.B.	Incorporación del isotiocianato de Tetrametil Rodamina	34
2.3	Síntesis del recubrimiento polimérico	35
2.3.1	Ruta de polimerización A	36
2.3.2	Ruta de polimerización B	38
2.4	Preparación del agua salina sintética, matriz acuosa donde será evaluada la estabilidad de los NT	40
2.5	Técnicas empleadas en la caracterización de los productos de síntesis	41
2.5.1	Microscopía de Barrido Electrónico, SEM	41
2.5.2	Técnicas dispersivas	41

2.5.2.1 Dispersión de Rayos X a bajos Ángulos, SAXS	42
2.5.2.2 Dispersión Dinámica de Luz, DLS	43
2.5.3 Técnicas espectroscópicas	44
2.5.3.1 Espectroscopia IR de Reflectancia Difusa, DRIFTS	44
2.5.3.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, XPS	45
2.5.3.3 Técnicas de luminiscencia molecular	47
2.6 Ensayos de flujo en medio poroso	50
2.6.1 Acondicionamiento de la roca	50
2.6.2 Sistema experimental	51
2.6.3 Condiciones de medida	53
2.7 Referencias	54

Resultados y discusión

Capítulo 3. Desarrollo del núcleo del NT (primera etapa).

3.1 Introducción	58
3.2 Resultados	61
3.2.1 Síntesis del núcleo del NT	61
3.2.2 Incorporación de grupos amino	65
3.3 Conclusiones	69
3.4 Referencias	71

Capítulo 4. Desarrollo del núcleo del Nanotrazador (segunda etapa).

4.1 Introducción	75
4.2 Elección del fluoróforo	76
4.3 Desarrollo del método de incorporación del fluoróforo	79
4.4 Resultados. Caracterización del producto obtenido	82
4.5 Evaluación de la versatilidad de la síntesis.	
Incorporación de Isotiocianato de Tetrametil Rodamina	90
4.6 Conclusiones	97
4.7 Referencias	99

Capítulo 5. Síntesis del recubrimiento polimérico del Nanotrazador.

5.1 Introducción	106
5.2 Resultados	108
5.2.1 Ruta de síntesis A	108
5.2.2 Ruta de síntesis B	115
5.3 Conclusiones	121
5.4 Referencias	124

Capítulo 6. Ensayos de flujo en medio poroso.

6.1 Introducción	128
6.2 Resultados	131
6.2.1 Trazador ideal, no retenido	131
6.2.2 Nanotrazador, resultados de los ensayos de flujo	135
6.3 Conclusiones	140
6.4 Referencias	142

Capítulo 7. Conclusiones generales y perspectivas.

	144
--	-----

Capítulo 1

Introducción



En el presente capítulo se definen los conceptos básicos que permiten poner en contexto el trabajo desarrollado. Se expone la relevancia de los ensayos de trazadores para estudiar las características propias de un reservorio, presentando las distintas clases de trazadores que pueden emplearse y la necesidad de contar con una nueva clase de Nanotrazador, a medida, para las operaciones de EOR en campos maduros argentinos. Por último, se enuncian las motivaciones que llevaron a establecer los objetivos de esta tesis.



Nomenclatura empleada en este capítulo

HC: hidrocarburos

ϕ : porosidad

Vp: volumen poral

Vt: volumen total

K: permeabilidad

EOR: recuperación mejorada de crudo (del inglés *Enhanced Oil Recovery*)

IOR: recuperación asistida de crudo (del inglés *Improved Oil Recovery*)

NP: nanopartículas

NT: nanotrazador, NP con recubrimiento polimérico

FABs: ácidos fluoro benzoicos

Sor: saturación residual de crudo (del inglés *Residual Oil Saturation*)

1.1 Conceptos generales

En esta sección se introducirán los conceptos básicos relacionados con la generación y producción de hidrocarburos (HC) con el objetivo de establecer el marco conceptual en el cual se desarrolló el presente trabajo de tesis doctoral.

Reservorio

El reservorio en sí mismo es la roca que posee la capacidad de almacenar fluidos y permitir su paso a través de ella, con lo cual es una roca porosa y permeable. La mayoría de éstas son de tipo sedimentario, como las areniscas, constituidas principalmente por granos de cuarzo cementados por material silíceo, arcilloso, calizo u otros; o las de tipo carbonático, calizas. De todos modos, la mayor reserva de HC se halla localizada en las rocas de tipo arenisca.¹

La existencia de una elevada permeabilidad o espacio porales lo que distingue a las rocas reservorio del resto. El espacio poral consiste en una red espacial de poros grandes (cuerpo poral) conectada por una vía de poros más angostos (gargantas porales). Los diámetros medios de garganta poral pueden hallarse dentro del rango comprendido entre la escala nanométrica y micrométrica, dependiendo del tipo de roca en particular. En rocas reservorios convencionales, el diámetro medio de garganta poral suele ser superior a 2 μm , mientras que en reservorios no convencionales suele hallarse en el rango de aproximadamente 2 a 0.03 μm .² La arquitectura y geometría de la red poral y su matriz de grano complementaria determina varias propiedades macroscópicas de la roca, como ser la permeabilidad absoluta, permeabilidad relativa y presión capilar, entre otros.³

Yacimiento

Se entiende por yacimiento a una unidad geológica de volumen limitado, poroso y permeable que contiene hidrocarburos en estado líquido y/o gaseoso. Los cinco ingredientes básicos que deben estar presentes para tener un yacimiento de hidrocarburos son: fuente o roca madre o reservorio, camino migratorio, trampa, almacenaje/porosidad, transmisibilidad/ permeabilidad.⁴

Los hidrocarburos se originan a partir de la deposición y acumulación de materia orgánica en rocas sedimentarias, roca reservorio, bajo determinadas condiciones geológicas. Los escudos continentales en áreas de aguas tranquilas, como lagos, cuencas profundas y pendientes continentales, poseen las condiciones favorables para tal depósito. Sin embargo, la mayoría de los hidrocarburos se hallan en rocas porosas de grano grueso y permeables, con poco o nada de materia orgánica insoluble, debido a los procesos de migración de los hidrocarburos dentro de la formación. La migración primaria es la liberación de compuestos hidrocarburos del kerógeno en

las capas fuentes y su transporte dentro de los poros estrechos de la roca madre de grano fino. Los hidrocarburos expelidos de dicha roca pasan hacia unidades de roca más porosas y más permeables. Dicho fenómeno se llama migración secundaria.⁵

El crudo almacenado queda retenido debido a la presencia de formaciones con nula o baja permeabilidad que actúan como sello. La totalidad de los componentes descriptos se hallan contenidos por una trampa geológica (que delimita el yacimiento), lo que favorece la evolución del sistema a lo largo del tiempo. Un yacimiento o campo petrolífero puede estar constituido por varios reservorios situados a diferentes profundidades.

En la figura 1.1 se muestra un esquema simplificado de las etapas previamente descriptas.



Figura 1.1: esquema simplificado de las etapas de generación, migración y acumulación de HC⁶.

Matriz acuosa

Solución salina sintética con trazas de crudo disuelto que simula el medio acuoso característico del reservorio. Con dicha matriz se trabajará en el presente trabajo de tesis para evaluar la performance de los NT desarrollados reproduciendo las condiciones halladas en un determinado pozo petrolero argentino.

Matriz porosa

Como se mencionó previamente, un reservorio de HC es una formación rocosa porosa y permeable, formada por una red de poros y gargantas porales de diversos diámetros (abarcando desde los nanómetros a los micrones). Para llevar a cabo investigaciones y estudios de flujo a escala de laboratorio, la roca de reservorio se representa mediante una roca modelo del tipo arenisca⁷, precisamente, de tipo Bentheimer. Dicha roca constituye una matriz sedimentaria ideal para llevar a cabo los estudios de reservorio a escala de laboratorio debido a su homogeneidad e isotropía, posee una porosidad y permeabilidad constante, como así también un limitado contenido de minerales.⁸ Presenta poros con un diámetro medio de 14 μm y una distribución de gargantas porales con un diámetro medio de 12 μm .⁹ Los NT desarrollados en el presente trabajo serán evaluados mediante ensayos de flujo en dicha matriz.

Porosidad y permeabilidad

La porosidad es la fracción o porcentaje de la roca del yacimiento que no es sólida (son los espacios entre los granos donde estarán los fluidos del yacimiento). La porosidad, ϕ , también se define como la capacidad de almacenamiento de una roca. Dicha magnitud se puede expresar como la relación entre el volumen poral (V_p) y el volumen total de la roca (V_t) (Ecuación 1.1):

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Mediante la ec. 1 se puede calcular la porosidad absoluta o efectiva, dependiendo del volumen poral empleado. Durante los procesos geológicos de sedimentación, algunos de los poros inicialmente desarrollados pudieron sufrir aislamiento debido a procesos como la cementación y compactación. Por ello, se tiene un volumen poral absoluto, que considera todo el espacio vacío de la roca y el efectivo que solo tiene en cuenta los espacios porales interconectados (figura 1.2)¹⁰.

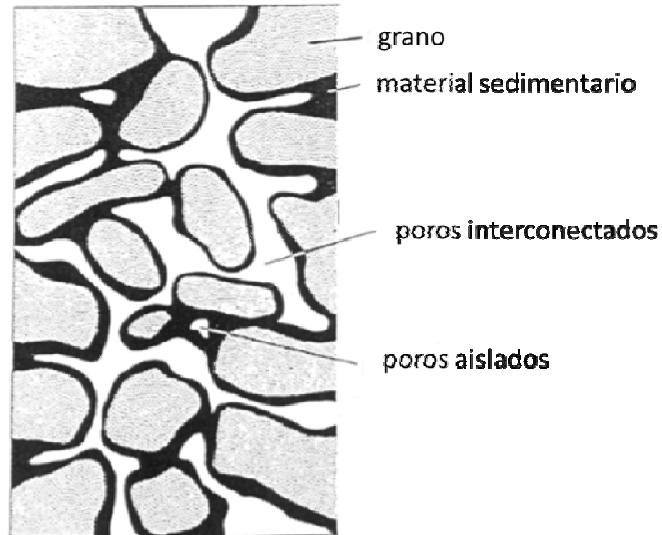


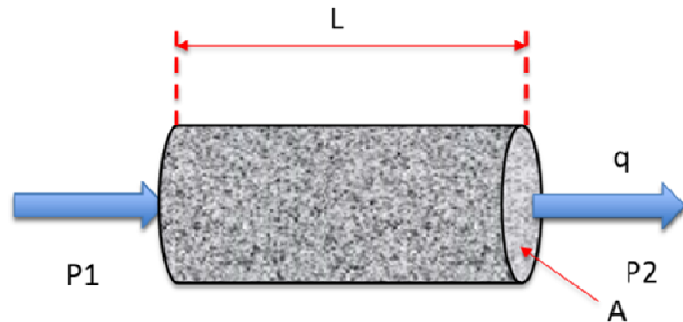
Figura 1.2: distribución de los espacios porales en la roca.

La porosidad efectiva es una indicación de la habilidad de la roca para conducir fluidos, sin embargo, no es una medida de la capacidad de flujo de una roca. La porosidad efectiva es afectada por un número de factores litológicos dados por el tipo, contenido e hidratación de arcillas presentes en la roca, entre otros.

La permeabilidad es la capacidad de una roca para transmitir fluidos, generalmente medida en darcies (D) o milidarcies (mD). El término fue definido por Henry Darcy, quien mostró que la descripción de la transferencia de calor podría modificarse para describir adecuadamente el flujo de fluidos en medios porosos. Las formaciones que transmiten fluidos fácilmente se describen como permeables y tienden a tener gran cantidad de poros, de tamaño apreciable y buena interconectividad. Por otro lado, las formaciones impermeables, tienden a ser de grano más fino o de un tamaño de grano mixto, con poros más pequeños, en menor cantidad y poco interconectados.

Se distingue entre permeabilidad absoluta, efectiva y relativa. La primera es la medida de la permeabilidad que se realiza cuando un solo fluido, o fase, está presente en la roca. Mientras que la segunda, es la capacidad de fluir o transmitir preferentemente un fluido particular a través de una roca cuando están presentes otros fluidos inmiscibles en la misma (por ejemplo, la permeabilidad efectiva del gas en un depósito de gas-agua). La saturación relativa de los fluidos y la naturaleza del depósito afectan la permeabilidad efectiva. La permeabilidad relativa es la relación entre la permeabilidad efectiva de un fluido particular a una saturación particular y la permeabilidad absoluta de ese fluido a saturación total. Si un solo fluido está presente en una roca, su permeabilidad relativa es 1.0. El cálculo de la permeabilidad relativa permite comparar las diferentes capacidades de los fluidos para fluir en presencia de los demás, ya que la presencia de más de un fluido generalmente inhibe el flujo.

En la figura 1.2 se muestra el cálculo de la permeabilidad, k , (ec. 1.2) mediante la ley de Darcy. La misma tiene validez si se considera: flujo incompresible, régimen laminar, una saturación de la roca del 100 % con el fluido de interés, sin que éste reaccione con el medio poroso.



$$K = \frac{[q][\mu][L]}{[A][\Delta P]} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Figura 1.2: cálculo de la permeabilidad, K , mediante la ley de Darcy.

La ley de Darcy vincula la permeabilidad, k , con el caudal, q , la viscosidad, μ , del fluido, la longitud, L , de la muestra de roca, el área transversal de la misma, A , y la diferencia de presión, ΔP , entre ambas caras. La unidad de medida es el Darcy (D), y se define como la permeabilidad que permite que un fluido de 1cp (centipoise) de viscosidad fluya a un caudal de 1 cm²/s a través de un área transversal de 1 cm² cuando el gradiente de presión es de 1 atm/cm. Es decir, 1 D = 0.9869 mm².¹⁰

Producción de hidrocarburos

A continuación, se hará una breve descripción de las distintas etapas para la producción de HC.

Producción primaria: la producción inicial de hidrocarburos está acompañada por el uso de la energía natural del reservorio. Inicialmente, la presión del yacimiento es considerablemente más elevada que la presión del fondo del pozo dentro de él. Esta elevada presión diferencial natural empuja los hidrocarburos del yacimiento hacia el pozo y hacia la superficie. La migración se da como resultado de mecanismos de empuje por expansión del fluido, por cambios en la presión del sistema a medida que avanza la explotación, expansión del gas disuelto, empuje por casquete de gas, entrada natural de agua o combinación de ellos. No obstante, a medida que la presión del yacimiento disminuye debido a la producción, de la misma forma lo hace la presión diferencial. Para reducir la presión del fondo del pozo o incrementar la presión diferencial para aumentar la producción de hidrocarburos, es necesario implementar un sistema de levantamiento artificial,

tales como una bomba de varilla, una bomba eléctrica sumergible o una instalación de levantamiento artificial por gas.¹¹ En esta etapa no se da la inyección de fluidos para generar el arrastre del crudo. La etapa de recuperación primaria alcanza su límite cuando la presión del yacimiento es tan baja que los índices de producción no son económicos, o cuando las proporciones de gas o agua en la corriente de producción son demasiado elevadas.

Producción secundaria: para sustentar los niveles de producción, luego de una caída de la tasa de flujo a medida que declina la eficiencia de los métodos de producción primaria, se inician los métodos de producción secundaria. Estos conllevan la inyección de agua o gas en el yacimiento con el objetivo de mantener la presión. Siendo el más utilizado en Argentina la inyección de agua, que a su vez puede ser asistida por inyección de Geles para optimizar la recuperación.

Producción terciaria o Recuperación Mejorada: cuando se ha llegado al límite económico del yacimiento mediante la producción primaria y secundaria, lo que se define como campo maduro, se recurren a los procesos de recuperación mejorada (EOR, por sus siglas en inglés). Luego de los procesos de primaria y secundaria, suele quedar sin extraer entre un 60-80 % del crudo estimado inicialmente. A raíz de ello, se aplican métodos térmicos o químicos para mejorar la producción: inyección de vapor y agua caliente, inyección de polímeros, surfactantes, inyección de CO₂, entre otros.¹²

En la figura 1.3 se presenta un esquema de las distintas etapas de producción.

El concepto de IOR (Improved Oil Recovery), llamado recuperación asistida en este documento, hace referencia a las estrategias seguidas para la optimización de las operaciones de recuperación secundaria y terciaria.

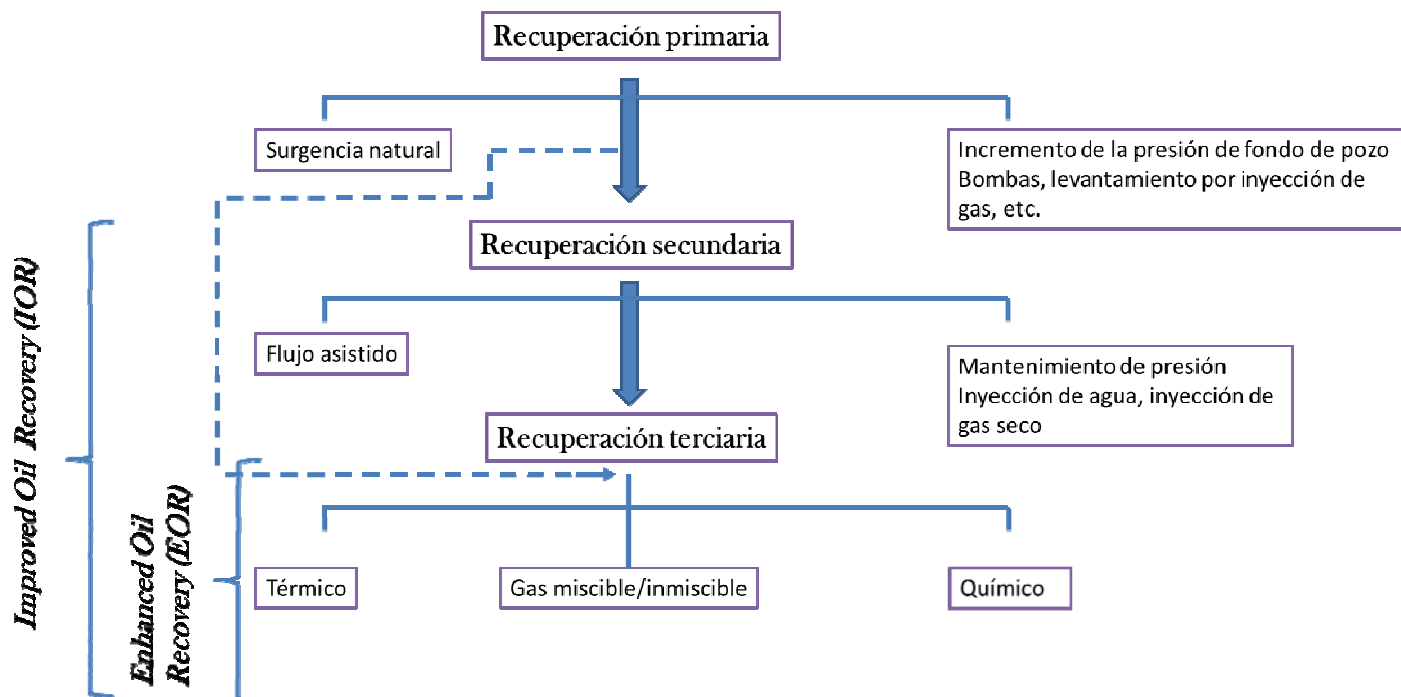


Figura 1.3: resumen esquemático de las distintas etapas de producción.

1.2 Trazadores

En la industria del petróleo, un trazador es una sustancia o elemento específico, identificable, que es utilizado en el estudio de los patrones de flujo de los fluidos dentro de un yacimiento, como así también de las conectividades y/o obstrucciones que se presentan en el mismo, ya sea entre distintas capas productoras o entre pozos cercanos.¹³ Dado que los trazadores permiten visualizar lo que ocurre en las capas subterráneas, tienen aplicaciones en casi todas las fases de la explotación de yacimientos petrolíferos.¹⁴

1.2.1 Clasificación de trazadores

En la industria del petróleo no existe una clasificación universal establecida respecto a los trazadores. Considerando la interacción con el medio, los trazadores se pueden distinguir, de manera general, en conservativos o pasivos y particionables. Los primeros deben tener las mismas propiedades fisicoquímicas que el fluido en el cual son inyectados (agua). Dichos trazadores,

también denominados trazadores no particionables o acuosos, se desplazan aproximadamente a la misma velocidad que la fase acuosa sin reaccionar químicamente o interaccionar mediante procesos de adsorción o intercambio iónico con las distintas fases presentes en la formación.^{15,16} De todos modos, un trazador clasificado como pasivo nunca lo será en su totalidad debido a la inevitable adsorción/desorción de este en la roca.¹⁷

Los trazadores particionables, por su parte, son aquellos que pueden interaccionar de manera física o química con la roca o los fluidos del yacimiento.¹⁸

El grupo de trazadores conservativos, puede subdividirse de acuerdo con la naturaleza de estos en radioactivos y no radioactivos. Los particionables corresponden a un subgrupo de los no radioactivos.

Trazadores conservativos

Trazadores radioactivos: son sustancias químicas que contienen isótopos radioactivos capaces de desintegrarse a un estado estable emitiendo radiación beta o gamma. Tales trazadores son distinguibles a partir del tipo y energía característica de la emisión, propiedad que llevó a que fueran los más utilizados en las pruebas entre pozos. Han sido empleados para investigar casi todos los aspectos vinculados con la perforación, completitud y los perfiles de producción/inyección de un pozo.¹⁹ Su uso ofrece la posibilidad de llevar a cabo medidas extremadamente sensibles y con un límite de detección muy bajo. El radioisótopo del yodo, I^{131} , ha sido ampliamente utilizado para evaluar procesos de recuperación secundaria mediante inyección de agua. El Br^{82} ha sido utilizado en el estudio de los perfiles de inyección.²⁰ De todos modos, el uso de estos trazadores conlleva considerables desventajas, como ser: costos elevados de análisis, equipamiento poco robusto, en el caso de isótopos activables, la imposibilidad de llevar a cabo medidas in situ junto a la elevada exposición a la radiación por parte del operador. Para su implementación se requiere de autorización, y contar con los permisos y conocimientos necesarios para manipular material radioactivo.²¹

Trazadores no radioactivos: por definición, no poseen ningún isótopo radioactivo y pueden ser identificados y medidos por métodos analíticos convencionales determinando su conductividad o por técnicas espectrométricas, por lo que también se los conoce como trazadores químicos.²² Dicha clasificación reúne a los colorantes, los compuestos iónicos y orgánicos. Los colorantes como trazadores químicos han sido utilizados desde hace mucho tiempo y en una gran variedad de aplicaciones, tal es el caso de las tintas fluorescentes. Dole²³ ha descripto el uso de fluoresceína en estudios de flujo. Asimismo, Ambrose²⁴ reportó una discusión detallada respecto al empleo de diversos colorantes, orgánicos e inorgánicos, en el estudio de flujo del agua subterránea en los yacimientos.

Si bien los colorantes poseen un límite de detección muy bajo, del orden de las ppb, son muy susceptibles a la adsorción en la roca.

Por su parte, los trazadores iónicos como el yoduro de potasio, nitrato de sodio, y algunos tipos de cloruros, entre otros, poseen un límite de detección del orden de las ppm, y su aplicación depende fuertemente de la composición química de la matriz.

Respecto a los trazadores orgánicos, se tienen los alcoholes como el etanol, metanol, iso-propanol, iso-butanol, o solventes como la metilcetona. En este grupo, también están los trazadores químicos gaseosos como, el perflurometilciclopentano, el perfluorodimetilciclobutano, perfluorocarbonos y fluorocarbonos clorados o halocarbonos, entre otros. Estos últimos, al ser gases de efecto invernadero, en la actualidad se aplican solo en operaciones donde no se los libere a la atmósfera.

Dentro de las desventajas que surgen del empleo de trazadores químicos, se encuentra la descomposición microbiana en el caso de los trazadores de naturaleza orgánica, como así también su alta probabilidad de adsorción en la matriz porosa. Respecto a los trazadores con carga, pueden ser removidos del fluido mediante reacciones de intercambio iónico. Además de los efectos adversos de muchos de ellos sobre el ambiente.

Ácidos benzoicos fluorados:

Con el objetivo de reemplazar los trazadores radiactivos y superar las limitaciones impuestas por los trazadores químicos convencionales, a partir de la década del noventa se ha propuesto una nueva familia de compuestos: los ácidos benzoicos fluorinados (*FABs*, de sus siglas en inglés). Dado que la detección y análisis de estos se lleva a cabo mediante técnicas cromatográficas, el desarrollo de dichos trazadores fue sujeto al avance tecnológico del instrumental analítico.^{25,26,27}

Los *FABs* permiten obtener varios tipos de trazadores a partir de una misma estructura molecular, o esqueleto aromático, modificando la funcionalización química del mismo. De todos modos, pese a la gran versatilidad de estos productos, una desventaja inherente a su uso radica en el tratamiento de la muestra, previo al análisis, y la complejidad del sistema cromatográfico, muchas veces acoplado a otras técnicas separativas o espectrometrías. Galdiga²⁸ ha reportado el estudio de una familia de 16 ácidos benzoicos fluorados de manera simultánea, aplicados a fluidos acuosos de reservorio. La muestra fue sometida a una extracción en fase sólida previo al análisis por cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas. Asimismo, Serres-Piole²⁹ ha reportado el uso de dicha familia de compuestos en fluidos de reservorio, empleando para su análisis la técnica de UHPLC (Ultra High-Performance Liquid Chromatography) - electro spray MS/MS.

Si bien los *FABs* representan los trazadores químicos más ampliamente utilizados en la actualidad, deben seleccionarse con cuidado, dado que muchos de ellos son termolábiles o presentan cierto grado de interacción con el medio.

Trazadores particionables:

Los trazadores particionables corresponden a un subtipo de trazadores no radioactivos. Son solubles en ambas fases: oleosa y acuosa.³⁰ Normalmente, este tipo de trazador es inyectado junto a algún trazador conservativo. Consecuentemente, el particionable estará continuamente distribuyéndose entre las dos fases (oleosa y acuosa), con lo cual se propagará de manera más lenta. El retardo de éste respecto al trazador conservativo, es una medida directa del volumen de crudo en el reservorio.^{31,32}

La elección de un dado tipo de trazador dependerá tanto del objetivo del estudio como del medio (roca y fluidos) en el cual será efectuado. Un trazador pasivo puede emplearse en campañas donde se requiere de información cualitativa (mejor entendimiento de los patrones de flujo del agua, conectividades, canalizaciones, etc.) y cuantitativa (volúmenes de barridos, velocidades de flujo, estimación de permeabilidad, etc.).^{33,34}

Por otro lado, cuando se requiere información respecto a la cantidad de crudo residual que queda luego de la inyección de agua, *Sor* (del inglés, *Residual Oil Saturation*), se inyectan de manera simultánea un trazador pasivo (como referencia) y un particionable (capaz de distribuirse entre las fases).^{35,36}

En la figura 1.5 se presenta un diagrama que resume lo previamente enumerado respecto al tipo de trazador, sus ventajas, y desventajas, y usos.

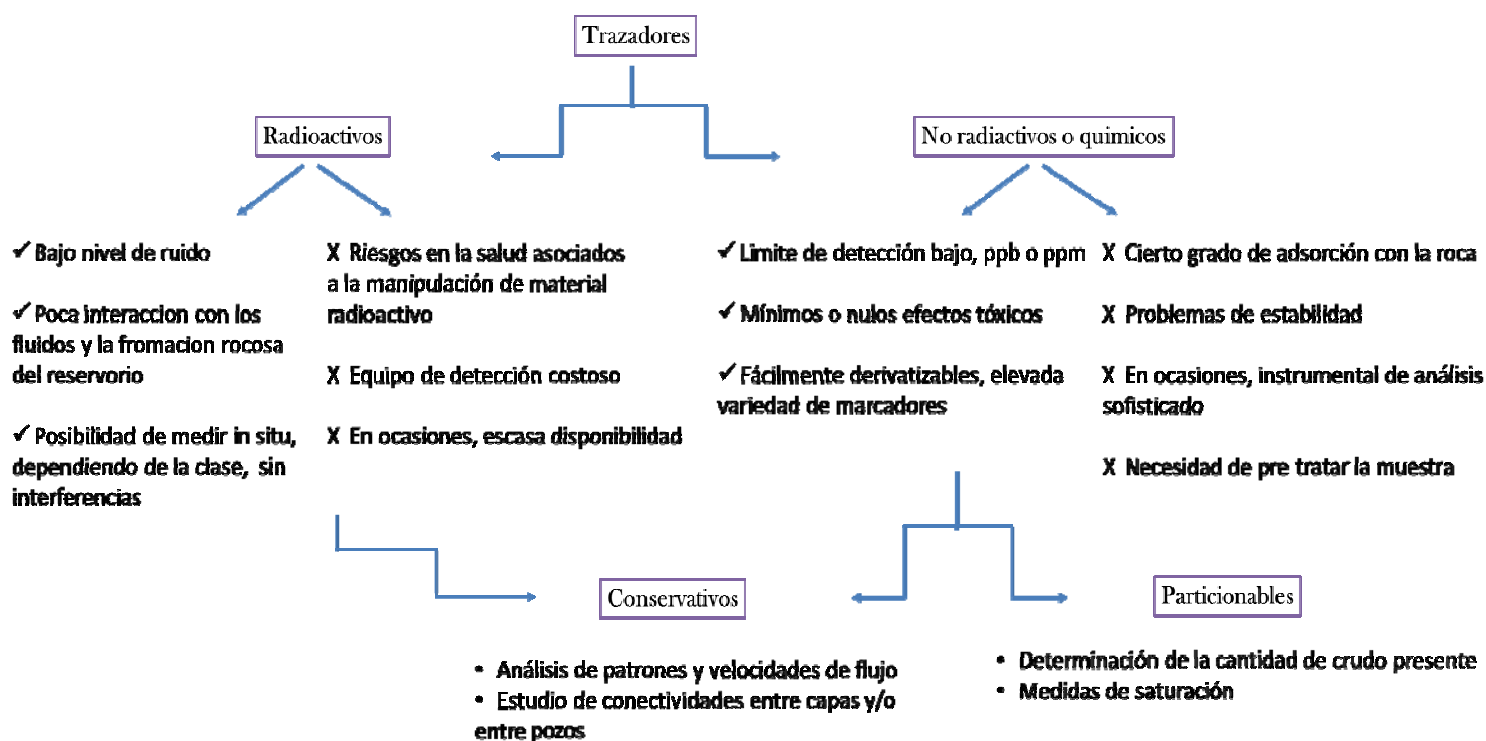


Figura 1.5: diagrama donde se resume tipo de trazador, ventajas, desventajas y usos.

1.2.2 Ensayos con trazadores

Pese a que las pruebas de trazadores fueron desarrolladas para identificar el movimiento del agua subterránea a inicios de 1900,³⁷ resultaron de poco interés por parte de la industria petrolera hasta mediados de la década de los 50. En dicha década, los ingenieros petroleros empezaron a conducir dichas pruebas con el objetivo de comprender el flujo del agua inyectada en los yacimientos.³⁸

Tradicionalmente, los estudios de reservorio se han basado en la combinación de los resultados obtenidos mediante ensayos geológicos, geofísicos y dinámicos (presiones, caudales de fluidos), para construir modelos que representen las características del yacimiento.³⁹ Los análisis geológicos se llevan a cabo sobre muestras de roca, tomadas en campo y llevadas al laboratorio bajo condiciones específicas, determinadas por normas.⁴⁰ Tales estudios se denominan análisis de “core” (estudios de coronas) , y junto con el análisis termodinámico de los fluidos (petróleo y gas) y de la producción, representan la base para calcular y modelar de manera teórica los patrones de flujo y la velocidad de los fluidos inyectados en las distintas operaciones. Dichos cálculos conllevan en muchos casos a hacer estimaciones poco confiables que dependen de la cantidad de datos disponibles, en particular en yacimientos altamente heterogéneos.⁴¹ Sin embargo, el flujo en el yacimiento es anisotrópico, muchas veces se presentan estratificaciones con heterogeneidades significativas, lo que conduce a que el movimiento de los fluidos de inyección sea difícil de predecir. A raíz de ello, las pruebas de trazadores entre pozos han cobrado gran importancia. La inyección de un trazador de manera directa en la formación, que pueda ser evaluado de forma cualitativa o cuantitativa en los pozos productores, proporciona la información necesaria para investigar las propiedades del reservorio como así también el movimiento de los fluidos en el mismo.

En la figura 1.6,¹³ se muestra un esquema de una prueba de trazadores realizada con dos pozos inyector y dos productores.

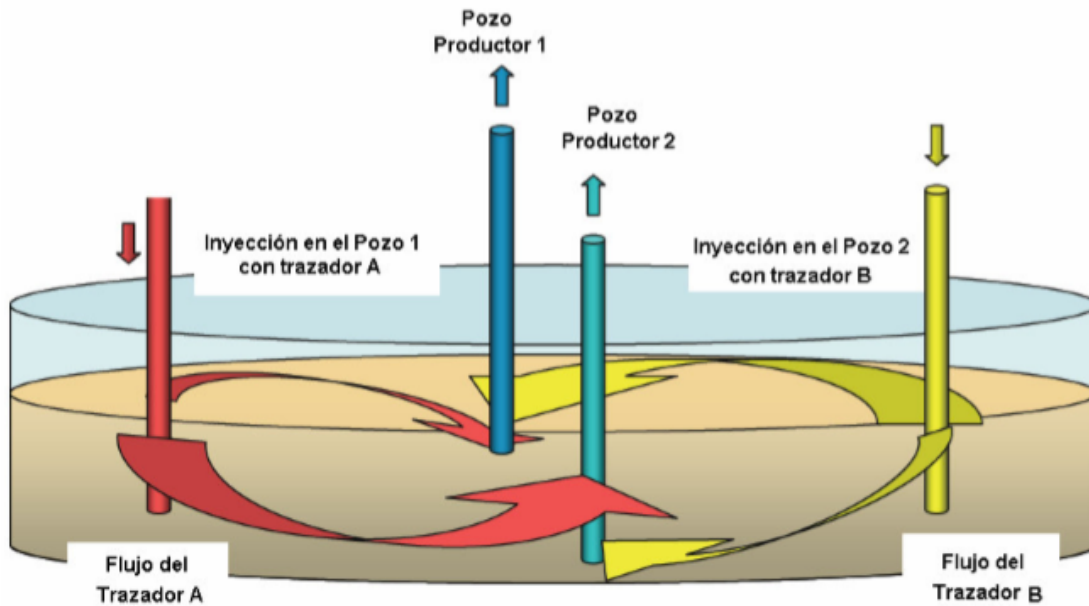


Figura 1.6: esquema ilustrativo de un ensayo de trazadores entre pozos.

En los fluidos introducidos mediante los pozos inyectores se colocan los trazadores seleccionados (A y B, figura 1.6) y su detección se lleva a cabo en ambos pozos productores. El tiempo de arribo de los trazadores puede ser de días, semanas, meses o años. A partir de la compilación e interpretación de la cantidad de trazador inyectada, producida, su tiempo de arribo y los intervalos de inyección, es posible extraer información relevante respecto al subsuelo, como ser los patrones de flujo de los fluidos, las conectividades y obstrucciones entre pozos.⁴² Tales datos resultan imprescindibles para optimizar los procesos de recuperación mejorada, EOR¹⁸, como así también los de producción o terminación.⁴³

En forma general, aunque dependiendo de los objetivos que se tengan, el diseño de una prueba de trazadores (figura 1.6) consiste primordialmente en determinar: los pozos inyectores y los pozos de producción que serán monitoreados, el tipo de trazador o trazadores a emplear, la cantidad de trazador a inyectar y el cronograma de muestreo. Definir la cantidad de trazador a inyectar, de acuerdo con su límite de detección y comportamiento (retención o no) en el reservorio como así también la cantidad de muestra y el intervalo de tiempo entre cada toma, son factores determinantes en el éxito de la prueba.

1.2.3 Una nueva clase de trazadores: Nanotrazadores

Los trazadores de tipo químico y radioactivo han sido utilizados por décadas en la industria del petróleo para el marcaje de los fluidos de inyección, con el objetivo de mapear las interconectividades entre pozos o para identificar el crudo residual.²¹ De todos modos, su utilización posee ciertas desventajas, las que han sido previamente mencionadas. Razón por la cual, en las últimas décadas, se ha propuesto el desarrollo de una nueva clase de trazadores: los Nanotrazadores.

La micro y nano tecnología ha contribuido a lograr significativos avances tecnológicos en un gran número de industrias, incluyendo la electrónica, biomédica, farmacéutica, la producción de materiales y manufactura, aeroespacial, fotográfica, y más recientemente la industria energética.^{44,45,46,47} En la industria del gas y petróleo la nanotecnología ha impactado en diversas áreas como la exploración, perforación, producción y refino.^{48,49,50}

Las NP presentan propiedades ópticas, magnéticas, paramagnéticas y químicas únicas, debido a su reducido tamaño. Estos materiales poseen una elevada relación área/volumen, reteniendo muchas de las propiedades coloidales. Su tamaño, generalmente cercano a los 100 nm o menor, facilita su migración a través del reservorio, caracterizado por una determinada distribución de poros y gargantas porales.⁵¹ Debido a ello, han sido propuestas como un bloque de diseño de una nueva tecnología de trazadores. De todos modos, su aplicación no es trivial dado que en primera instancia es necesario comprender, mediante ensayos de flujo a escala de laboratorio, su migración a través del medio poroso bajo condiciones estándar y de pozo. Debido a la gran área superficial que exponen tales materiales, son numerosos los posibles mecanismos que pueden llevar a la interacción, ya sea con los fluidos o las paredes de la formación.⁵²

Un NT está compuesto por un núcleo y un recubrimiento.^{53,54} El núcleo está constituido por la NP que porta determinada característica que permitirá llevar a cabo la detección y cuantificación del producto, como ser propiedades magnéticas, luminiscentes, etc. Puede ser de naturaleza orgánica (fluoróforos encapsulados y protegidos por una capa de determinado material, como la sílice) o inorgánica (óxidos o metales, nobles o tierras raras, insertos en esferas de pocos cientos de nm). Adicionalmente, el recubrimiento es la funcionalización superficial que permite la estabilización del producto en las condiciones de pozo (generalmente salinidad y temperatura elevada). Dicho recubrimiento puede consistir en un polímero inerte, un surfactante o un dispersante.⁵⁵

A partir de los avances realizados en nanotecnología, es posible contar con nano sensores que permitan profundizar y complementar la caracterización de un reservorio.⁵⁴ Tal desarrollo se sustenta en un concepto bien establecido en el área de la biotecnología, y es el denominado "*lab on a particle*". Éste se refiere al diseño de NP que pueden incorporar diversas funcionalidades, como sondas fluorescentes, metales, funciones de reconocimiento específico, recubrimientos químicos determinados (dependiendo del objetivo del estudio). De esta manera, se tiene en una misma unidad (la NP) un sensor que además de presentar una emisión característica, puede desempeñar otras funciones como: transporte selectivo, encapsulación de químicos, interacción

diferencial con el medio, entre otras. En resumen, con dichos materiales, se dispone de un nano laboratorio que migrará en la matriz donde sea aplicado, permitiendo una detallada caracterización de ésta.⁵⁶

Los científicos pertenecientes a Saudi Aramco, en la última década, han realizado trabajos con NP fluorescentes para ser empleadas en ensayos de trazadores en reservorio. Las mismas consisten en QDots de carbono, de diámetro inferior a los 10 nm, diseñadas para emitir en la región visible del espectro.⁵⁷ Asimismo, N. Agenet ha reportado estudios respecto a la implementación de NP de sílice funcionalizadas con una sonda fluorescente con un núcleo dopado con oro o europio, detectadas en la matriz real mediante la técnica de fluorescencia resuelta en el tiempo.⁵⁸ Tanto la incorporación de metales nobles o tierras raras en las NP, como el empleo de técnicas de análisis poco rutinarias, incrementan el costo de la síntesis y análisis de las muestras.

Pese a los avances realizados en el empleo de nanopartículas o micropartículas como potenciales trazadores de flujo, en la mayoría de los casos se requiere de síntesis costosas que implican, por ejemplo, del uso de plantillas para controlar el tamaño y dispersión de las partículas obtenidas o técnicas analíticas complejas para su detección en la matriz real. Adicionalmente, cada material desarrollado debe evaluarse en las condiciones características del medio en el cual será aplicado. Como se mencionó previamente, los nanomateriales exhiben una elevada relación área/volumen, con lo cual la química superficial tiene un rol fundamental a la hora de estudiar las posibles interacciones con la roca. Lo que hace prácticamente imposible tener un NT general, que pueda ser aplicado en distintos reservorios.

De manera adicional, la estabilidad de las NP en medios elevadamente salinos aun representa un reto técnico, debido a la compresión que se genera de la doble capa eléctrica en dichas condiciones, que lleva a la interacción y precipitación del producto. En el caso de operaciones de EOR, por ejemplo, las propiedades de desplazamiento del fluido inyectado se verán significativamente afectadas por la influencia de las NP sobre sus propiedades reológicas. Para ello, se debe considerar el tipo de nanomaterial seleccionado, su morfología, concentración y estabilidad en agua salina.^{59,60}

1.3 Motivación y objetivos del trabajo de tesis

En la Argentina el 44 % de los yacimientos activos llevan más de 35 años en producción, es decir, se pueden denominar campos maduros según la jerga petrolera. Son yacimientos que ya han pasado por los procesos de recuperación primaria y se encuentran en producción secundaria. Hacia el año 2015, en el país, solo se recuperaba alrededor del 20 % de la totalidad de crudo entrampado en el subsuelo.⁶¹ En los últimos años se ha logrado incrementar esta cifra, pudiéndose

alcanzar, en algunos, casos valores cercanos al 40 %. A raíz de ello, uno de los principales objetivos de YPF radica en revertir la declinación en la producción de los yacimientos maduros mediante la inversión e incorporación de nuevas tecnologías para incrementar la eficiencia de los procesos de producción secundaria y terciaria. La explotación secundaria representa alrededor del 40% de la producción de petróleo anual de YPF.⁶²

Debido a la creciente complejidad de los proyectos de recuperación secundaria y a las elevadas inversiones que conlleva su ejecución, antes de iniciar cualquier proyecto, resulta imprescindible contar con diagnósticos precisos de la presencia, distribución y movimiento de los fluidos en el reservorio. En este sentido los trazadores son una valiosa herramienta de diagnóstico.⁴²

Para responder a la demanda establecida por la industria, en el país se han realizado, durante los últimos años, desarrollos para la aplicación de trazadores químicos particionables y gaseosos. Los primeros empleados para la determinación de la saturación residual de crudo, y los segundos para seguir el trayecto de los gases reinyectados en los pozos.⁶³

Por otra parte, resulta imprescindible poder conocer el patrón de flujo del agua a lo largo de un yacimiento. El alcance de buenas eficiencias de barrido en proyectos de recuperación secundaria exige que las interfaces agua-petróleo sean estables tanto al nivel del poro (escala nano y micrométrica) como al nivel del yacimiento (escala macroscópica, metros o kilómetros). La situación ideal estaría representada por un frente de avance del agua tipo “pistón”, que dejará a sus espaldas una saturación de petróleo nula. En la figura 1.7 se presenta una ilustración del proceso EOR ideal, donde se tienen varios pozos inyectores, distribuidos a distancias específicas, por los cuales se introduce el fluido de inyección junto a los distintos aditivos, y un pozo productor donde se colecta el crudo desplazado.

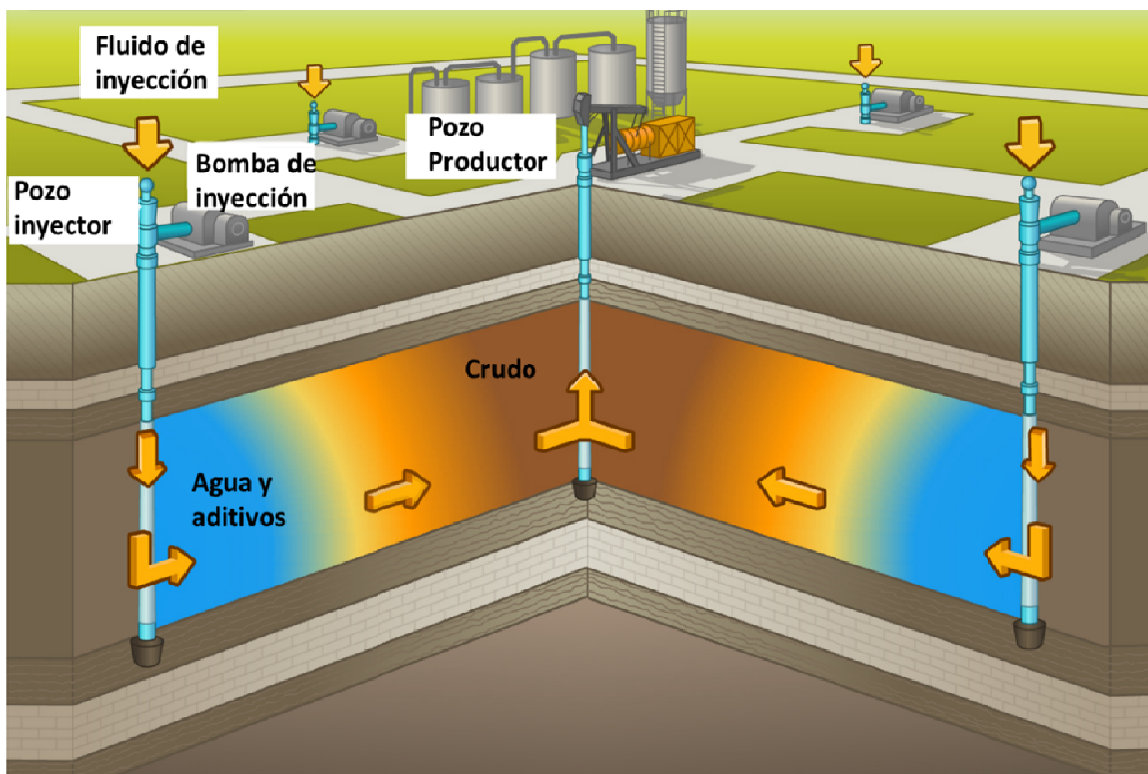


Figura 1.7: ilustración de un proceso ideal de recuperación mejorada.⁶⁴

Muchas veces el flujo de agua no resulta como el esperado y pueden aparecer ciertas inestabilidades, que deriven en un avance no homogéneo, dejando regiones deficientemente barridas. De manera frecuente ocurre que el agua inyectada se dirige preferencialmente por zonas de elevada permeabilidad y menor importancia productiva, sin contactar otras vastas regiones con importantes saturaciones de petróleo.⁶⁵ Usualmente los reservoristas se refieren a este problema como “canalización de la inyección”. Dicho problema puede remediarse aislando las zonas canalizadas. Es por ello por lo que la identificación del tipo de flujo establecido en el reservorio es el primer paso para la elección del tratamiento correctivo apropiado. Con dicho objetivo se diseñan y aplican los ensayos de trazadores.⁶⁶

El trazador más utilizado para marcar aguas de inyección en proyectos de recuperación secundaria es el tritio en forma de “agua tritiada” (HTO). También se ha utilizado con éxito tiocianato de amonio o sodio, y alcoholes de bajo peso molecular.⁶⁷

No obstante, resulta importante contar con más de un tipo de trazador acuoso con el fin de poder mapear flujos de agua provenientes de distintas regiones. Por ello, actualmente, se está dirigiendo el interés hacia el empleo de los FABs.⁶⁸ Como se mencionó previamente, para la utilización de los FABs, no solo debe considerarse la estabilidad en las condiciones de pozo durante el período de duración del ensayo, sino también el tratamiento de la muestra previo a su análisis y el equipamiento analítico necesario (técnicas cromatográficas acopladas a espectrómetros de masa).

A raíz de todo lo expuesto, en el presente trabajo de tesis se propone como objetivo general el diseño de una nueva clase de trazador: un Nanotrazador (NT) basado en Nanopartículas (NP) de sílice híbridas núcleo-cáscara fluorescentes, estable en las condiciones características de los pozos argentinos (elevada salinidad).

La fluorescencia será impartida a partir de la encapsulación de un fluoróforo en el núcleo del NT, mientras que la estabilidad coloidal será proporcionada por un recubrimiento polimérico. El desarrollo de un producto con las características mencionadas constituye una plataforma versátil, en términos de la síntesis, que posibilita el diseño de más de un tipo de NT a la medida de las condiciones de los pozos petroleros argentinos. Modificando la naturaleza química del fluoróforo encapsulado y/o el recubrimiento polimérico sería posible obtener varios NT con emisión fluorescente distintiva (distintos colores) y selectividad diferencial en contacto con los fluidos del reservorio (recubrimiento hidrofóbico o hidrofílico).

Para alcanzar el objetivo general se establecen los siguientes objetivos específicos:

- Síntesis, mediante el método sol-gel, del núcleo del NT, basado en el desarrollo de NP de sílice con un diámetro promedio de 100 nm y dispersión controlada, para facilitar la migración a través de la estructura poral de la roca reservorio.
- Funcionalización del núcleo del NT mediante la incorporación controlada de grupos propilamino en el interior y la superficie, obteniendo una matriz híbrida orgánica-inorgánica. Tal distribución permitirá llevar a cabo la unión de manera covalente de la sonda fluorescente y conferirá reactividad química superficial a la NP.
- Incorporación de la sonda fluorescente a la matriz híbrida, preservando sus características de emisión. Obteniendo un producto fácilmente detectable en la matriz acuosa.
- Funcionalización superficial del núcleo del NT con un polímero, enlazado de manera covalente, para conferir estabilidad coloidal al sistema.
- Evaluación de la performance del producto desarrollado mediante el estudio de flujo, a escala de laboratorio, en una roca modelo de tipo Bentheimer.

En la figura 1.8 se presenta un esquema donde se resumen las etapas propuestas para alcanzar los objetivos enumerados.

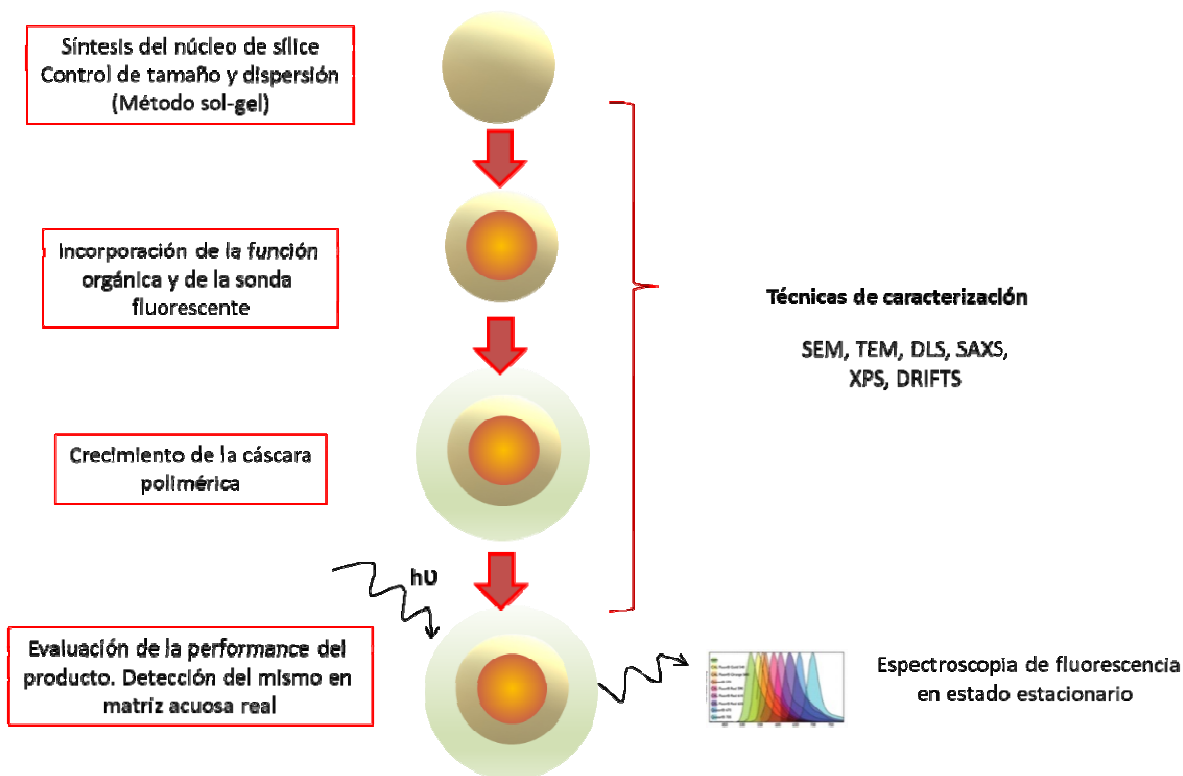


Figura 1.8: esquema donde se resumen las etapas propuestas para alcanzar los objetivos planteados.

A lo largo de los próximos capítulos se presentarán las metodologías experimentales seguidas en cada etapa. Asimismo, se expondrán y discutirán los resultados obtenidos a partir de la caracterización de los productos obtenidos en cada una de ellas.

Este trabajo de tesis se llevó a cabo en el marco del proyecto FONARSEC 2012 NANOTECNOLOGÍA Nº 1 “Desarrollo de Nanoproductos para la Industria Petrolera”.

1.4 Referencias

-
- 1 M.S. Bidner. *Propiedades de la roca y los fluidos en reservorios de petróleo*. **2001** - Eudeba, Universidad de Buenos Aires.
 - 2 P.H. Nelson. *AAPG Bulletin*. **2009**, 93 (3), 329–340.
 - 3 S. Bakke, PE. Øren. *SPE Journal*. **1997**, 2, 136-149.
 - 4 F. H. Escobar. *Fundamentos de Ingeniería de Yacimientos*. Editorial Universidad Surcolombiana.
 - 5 C.R. Smith, G.W. Tracy. *Applied Reservoir Engineering*". Oil & Gas Consultants, Inc. Tulsa, Ok. **1987**.
 - 6 W. Cordero, E. Villamizar, J. Gomez. *Rocas reservorio*. http://rocas-areniscas-y-lutitas.blogspot.com.ar/2016/03/rocas-reservorios_24.html
 - 7 P.L. Churcher, P.R. French, J.C. Shaw, L.L. Schramm. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. **1991**, SPE-21044.
 - 8 A.E. Peksa, Karl-Heinz A.A. Wolf, P.L.J. Zitha. *Marine and Petroleum Geology*. 67, **2015**, 701-719.
 - 9 A.E. Peksa, Karl-Heinz A.A. Wolf, P.L.J. Zitha. *Marine and Petroleum Geology*. 67, **2015**, 701-719.
 - 10 D. Masiero, R. Dario. “*Mediciones Petrofísicas. Teoría y Práctica*”. **2017**. Curso interno de capacitación. YPF-Tecnología.
 - 11 Oilfield glossary. http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/p/primary_production.aspx
 - 12 D.A. Peña. <https://prezi.com/1jebhavacvvg/produccion-de-hidrocarburos-flujo-natural-metodos-de-levan/>
 - 13 J. Ramírez Sabag. *Prueba de trazadores en la recuperacion asistida de hidrocarburos*. Trabajo de ingreso. PEMEX. **2008**.
 - 14 J. Rollwagen. *Siguiendo el rastro: la tecnología de trazadores y la búsqueda de petróleo*. Boletín del OIEA, **2015**.
 - 15 M. Asadi, G.M. Shook. *Society of Petroleum Engineers*. **2010**, SPE- 126029-MS.

-
- 16 O. Huseby, J. Sagen, M. Wangen, S. Opsahl Viig. *Latin American & Caribbean Petroleum Engineering Conference.*, **2010**, SPE 139170.
- 17 C. Serres-Piole, H. Preud'homme, N. Moradi-Tehrani, C. Allanic, H. Jullia, R. Lobinski. *Journal of Petroleum Science and Engineering.* **2012**, 22–39.
- 18 Y. Du, L.Guan. *Society of Petroleum Engineers.* **2005**, SPE 93140.
- 19 S.E. Abernathy, S.E. Woods, J.L. Taloy. Seocnd International Conference on Health, Safety & Environment in Oil and Gas Exploration & Production, **1994**, SPE 27236.
- 20 E.A. Fleming, R.V. Rivera, J.C. Postlewaite. *U.S.Patent Number 5.* **1992**, 164, 591.
- 21 E.S. Ellis, D. Kosynkin, M.N. Askar. *Society of Petroleum Engineers.* **2016**, SPE- 182773 – MS.
- 22 B. Zemel. *Tracers in the oil field.* ELSEVIER SCIENCE B.V. **1995**. ISBN: 0-444-88968-X
- 23 R.B. Dole. Water Supply Paper, U. S. Geological Survey, **1906**, 160, 76.
- 24 A.W. Ambrose. *Bull.Bureau of Mines.* **1921**, 195, 106.
- 25 M.C. Adams, J.N. Moore, L.G. Fabry, J.-H. Ahn. *Geo- thermics.* **1992**, 21, 323.
- 26 R.S. Bowman, J.F. Gibbens, *Ground Water.* **1992**, 30, 8.
- 27 R.S. Bowman, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1994**, 48, 987.
- 28 C.U. Galdiga, T. Greibrokk. *J. Chromatogr. A.* 1998, 793, 297-306.
- 29 C. Serres-Piole, N. Moradi-Tehrani, R. Lobinski, H. Preud'homme. *J. Chromatogr. A.* **2011**, 1218, 5872–5877.
- 30 W.A.I. Knaepen, R. Tijssen, van den Bergen. *SPE Reserv. Eng.* **1990**, 239–244.
- 31 J.S. Tang. *Journal of Canada Petroleum Technology.* 1991, 4(1), 34.
- 32 J.S. Tang. *SPE Formation Evaluation.* **1995**, 10(1), 33-39
- 33 O. Huseby, R. Valestrand, G. Naevdal, J. Sagen. *SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition. Amsterdam.* **2009**, SPE 121190.

-
- 34 E. Meza, F. Garcia, N. Munoz, C. Reyes, A. Amador. *International Oil Conference and Exhibition in Mexico*. **2007**, SPE 108660.
- 35 D. Devegowda, S. Akella, A. Datta-Gupta, Y. Efendiev. *Society of Petroleum Engineers*. **2009**, SPE-119125-MS.
- 36 P.A. Lliassov, A. Datta-Gupta, D.W. Vasco. *Society of Petroleum Engineers*. **2001**, SPE-71320.
- 37 C.S. Slichter. *USGS Water Supply papers*. **1905**, 140.
- 38 J.W. Atkins, E.S. Mardock. *Petroleum Trans. American Institute of Mechanical Engineers Journal*. 201, **1954**, 209-216.
- 39 L.A. Anisimov, V.N. Kilyakov, I.V. Vorontsova. *Society of Petroleum Engineers*. **2009**, SPE-118862.
- 40 API40, “ Recommended Practices for Core Analysis”.
- 41 J.W. Watkins, E.S. Mardock. *Society of Petroleum Engineers*, **1954**, SPE-349-G.
- 42 M.L. Sanni, M. A. Al-Abbad, S.L. Kokal, S. Hartvig, H. Olaf, K. Jevanord. *Society of Petroleum Engineers*. 2015, SPE 173760-MS.
- 43 Beier, R. A., & Sheely, C. Q. *Society of Petroleum Engineers*. **1988**, SPE-17371-MS.
- 44 X. Kong, M.M. Ohadi. *Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference*. **2010**, SPE 138241.
- 45 L. Rapoport, Yu. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S.R. Cohen, R. Tenne. *Nature*. **1997**, 387, 791–793.
- 46 D. Goldhaber-Gordon, M.S. Montemerlo, J.C. Love, G.J. Opiteck, J.C. Ellenbogen. *Proceedings of the IEEE*. **1997**, 8 (4), 521-540.
- 47 R. Krishnamoorti. *Society of Petroleum Engineers*. **2006**, SPE-1106-0024-JPT.
- 48 M.O. Onyekonwu, N.A. Ogolo. *34th Annual SPE International Conference and Exhibition*. **2010**, SPE 140744.
- 49 M. Prodanovic, S. Ryoo, A.R. Rahmani, R. Kuranov, C. Kotsmar, T.E. Milner, K.P. Johnston, S.L. Bryant, C. Huh. *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. **2010**, SPE 129850.

-
- 50 X. Kong, M. Ohadi. *Society of Petroleum Engineers*. **2010**, SPE-138241-MS.
- 51 E. Rodriguez, M.R. Roberts, H. Yu, C. Huh, S.L. Bryant. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. **2009**, SPE 1244184.
- 52 Y. Yu, C. Kotsmar, K.Y. Yoon, D.R. Ingram, K.P. Johnston, S.L. Bryant, C. Huh. *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. **2010**, SPE 129887.
- 53 R.R. McDaniel, D.V. Holmes, J.F. Borges, B.J. Bajoie, C.R. Peeples, R.P. Gardner. *SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference*. **2009**, SPE 119545.
- 54 O. Tillement, S. Roux, N. Charvet, N. Diop, C. Louis, P. Perriat, J. Pocachard, F. Tardif. *Fourth International Conference on Tracers and Tracing Methods, Proceedings*. **2006**, Autrans/Grenoble, France, 185–187.
- 55 P. Zhang, D. Shen, C. Fan, A.T. Kan, M.B. Tomson. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. **2009**, SPE 121552.
- 56 A. Burns, H. Owb, U. Wiesner. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 1028–1042.
- 57 M.Y. Kanj, J.J. Funk, Z. Al-Yousif. *Society of Petroleum Engineers*. **2009**, SPE- 126161 – MS.
- 58 N. Agenet, P. Perriat, T. Brichart, N. Crowther, M. Martini, O. Tillement. *Society of Petroleum Engineers*. **2012**, SPE 157019.
- 59 P.W.J. Glover. *Treatise on Geophysic*. 11, **2015**, 89-137.
- 60 Z. Hu, S.M. Azmi, R. Ghulam, P.W.J. Glover, D. Wen. *Energy Fuels*, 30, 4,**2016**, 2791–2804.
- 61 "Campos maduros, no convencionales y off shore, la trilogía perfecta a la que apuesta YPF". *Revista Petroquímica, Petróleo, Gas, Química & Energía*. 13 de Julio de **2015**.
- 62 Recursos Convencionales. Energía YPF. <https://www.ypf.com/EnergiaYPF/Paginas/recursos-convencionales.html#graficos>
- 63 C. Procak, P. Esteves, Y. Núñez, E. Álvarez, V. de la Fuente, C. Somaruga. *Presente y Futuro de Las Tecnicas Con Trazadores en La Producción de Hidrocarburos de Argentina*. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional del Comahue. **2016**.

https://www.2b1stconsulting.com/wpcontent/uploads/2012/09/Enhanced_Oil_Recovery_EOR_Definition_Scheme.jpg

65 M.F. Badessich, I. Swinnen, C. Somaruga. *International Symposium on Oilfield Chemistry*. **2003**, SPE Paper # 92030.

66 D. Diaz, C. Somaruga, C. Norman, J. Romero. *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. **2008**, SPE Paper #113320.

67 M.V. de la Fuente, M. Torres, C. Somaruga. *1er. Expo-Congreso de Innovación Tecnológica en Energía y Proceso. Instituto Argentino del Petróleo y Gas (IAPG) y Society of Petroleum Engineers (SPE)*. **2004**, Buenos Aires.

68 K. Stetzenbach, S. Jensen, G. Thompson. *Trace Enrichment of Fluorinated Organic Acids Used as Ground-Water Tracers by Liquid Chromatography*. University of Arizona. Tucson. Arizona and Laramie Energy Technology Center. University Station. Laramie. Wyoming. **1982**

Capítulo 2

Materiales y métodos



En este capítulo se describen las diversas etapas del desarrollo de Nanotrazadores fluorescentes basados en nanopartículas del tipo núcleo-cáscara, desde la síntesis del núcleo fluorescente hasta la funcionalización polimérica superficial de las partículas. Asimismo, se presentan las técnicas empleadas en la caracterización de los productos obtenidos en cada etapa (microscopías, técnicas de dispersión y espectroscopias). Por último, se detallarán los experimentos de flujo realizados en medio poroso para evaluar la performance del producto desarrollado.



Nomenclatura empleada en este capítulo

NP: nanopartículas

NT: nanotrazador, NP con recubrimiento polimérico

TEOS: tetraetoxisilano

APTES: 3-aminopropil trietoxisilano

FITC: isotiocianato de fluoresceína

TRITC: isotiocianato de tetrametil rodamina

NPF: nanopartículas funcionalizadas con FITC

NPR: nanopartículas funcionalizadas con TRITC

ATRP: Polimerización Radicalaria por Transferencia de Átomo

MEDSAH: hidróxido de [2-(metacriloiloxi) etil] dimetil (3 - sulfopropil) amonio

THF: tetrahidrofurano

SEM: Microscopía Electrónica de barrido

SAXS: Dispersión de Rayos X a bajos ángulos

DLS: Dispersión dinámica de luz

DRIFTS: Espectroscopia IR de reflectancia difusa

XPS: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Plug: muestra de roca cilíndrica, de dimensiones específicas, empleada en los ensayos de flujo

2.1 Esquema general

Como se estableció en el capítulo 1, se ha generado una creciente demanda tecnológica en la industria petrolera nacional para mejorar las operaciones de explotación en campos maduros. Con la meta de reducir el riesgo en las inversiones y maximizar los resultados en la producción, resulta indispensable contar con un mejor entendimiento del comportamiento de los fluidos de inyección en el yacimiento. A raíz de ello, se derivó el objetivo general del presente trabajo de tesis. Se propuso el desarrollo de una nueva clase de trazador, un Nanotrazador (NT) basado en Nanopartículas (NP) de sílice híbridas del tipo núcleo-cascara fluorescentes, estable según las características de los pozos petroleros argentinos.

En la figura 2.1 se presenta un esquema con las etapas que se desarrollarán a lo largo del trabajo para alcanzar el objetivo enunciado. En el mismo se señalan los objetivos específicos de cada etapa, como así también las técnicas de caracterización empleadas.

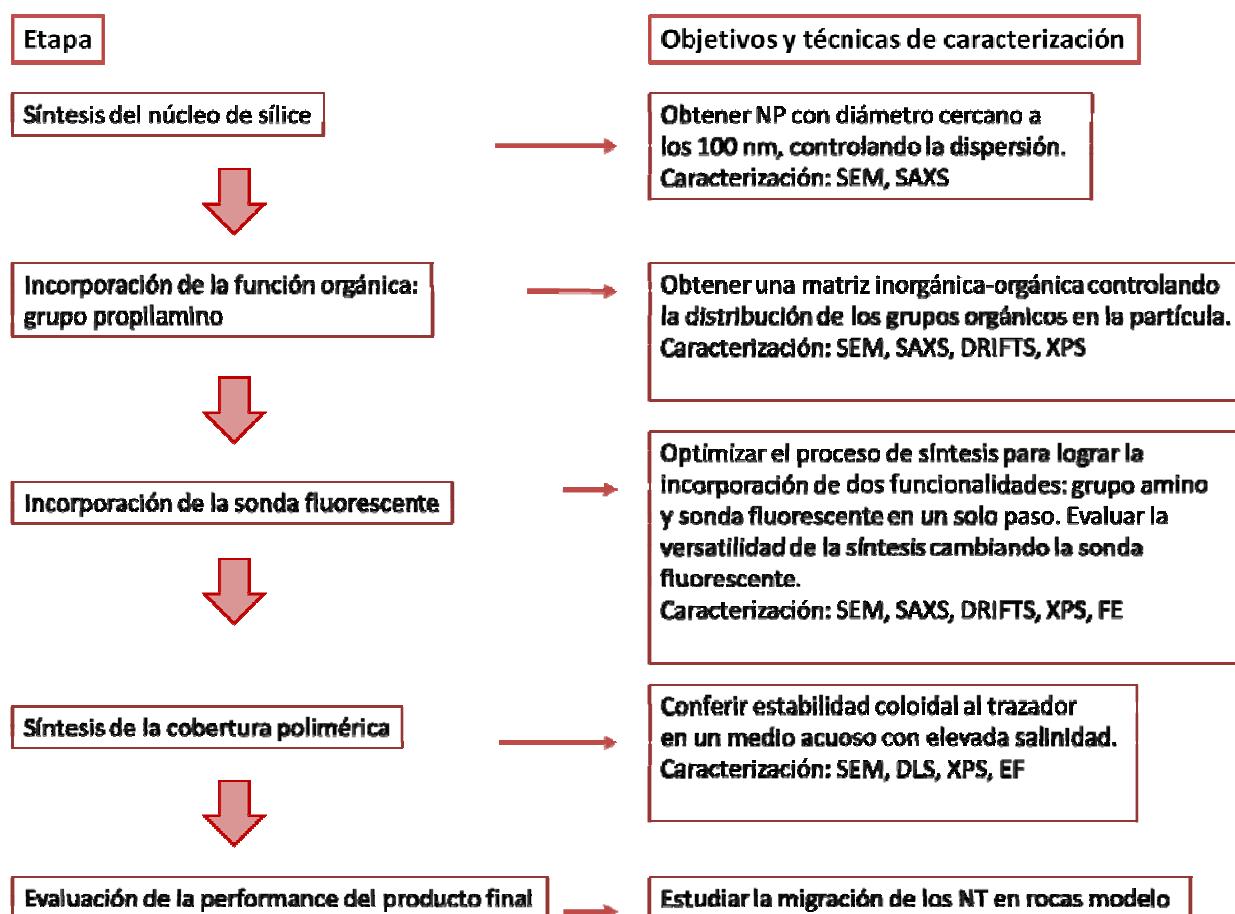


Figura 2.1: esquema de las diversas etapas de trabajo desarrolladas, objetivos específicos y técnicas de caracterización empleadas en cada una.

2.2 Síntesis del núcleo del trazador

2.2.1 Nanopartículas de sílice

Como primer objetivo específico del trabajo de tesis se estableció la obtención del núcleo del NT, constituido por NP de sílice con un diámetro cercano a los 100 nm y polidispersidad reducida (igual o menor al 30 %).

La metodología de síntesis seguida se enmarca en los denominados procesos sol – gel,¹ específicamente empleando la ruta experimental establecida por Stöber² para la obtención de NP de sílice bajo condiciones moderadas de síntesis. Sin embargo, mediante dicha ruta no es sencilla la producción de NP con diámetros de la dimensión establecida, si se pretende mantener un ajustado control sobre la dispersidad del sistema. Generalmente, esto último se logra en el caso de partículas con diámetros superiores a los 200 nm. En caso de tamaños menores, se recurre al uso de plantillas, como surfactantes para limitar el crecimiento de las partículas, de no ser así es necesario realizar un estudio exhaustivo de las condiciones iniciales de síntesis. Con lo cual, el estudio se inició teniendo como objetivo la reducción del diámetro de las NP sintetizadas de manera controlada, a partir de la modificación de la ruta de Stöber. Para ello se desarrollaron cinco protocolos de síntesis:

Protocolo 1: ruta clásica de Stöber.

Protocolos 2, 3 y 4: se varió el tiempo de reacción en condiciones de hidrólisis (relación agua-precursor) menores a las empleadas en la síntesis clásica de Stöber. Se ensayaron tres tiempos: 2 h, 45 min y 9 min (2, 3 y 4, respectivamente).

Protocolo 5: se disminuyó en la concentración de catalizador a un dado tiempo de síntesis.

Los cinco protocolos mantuvieron el mismo esquema general de síntesis presentado en la figura 2.2.

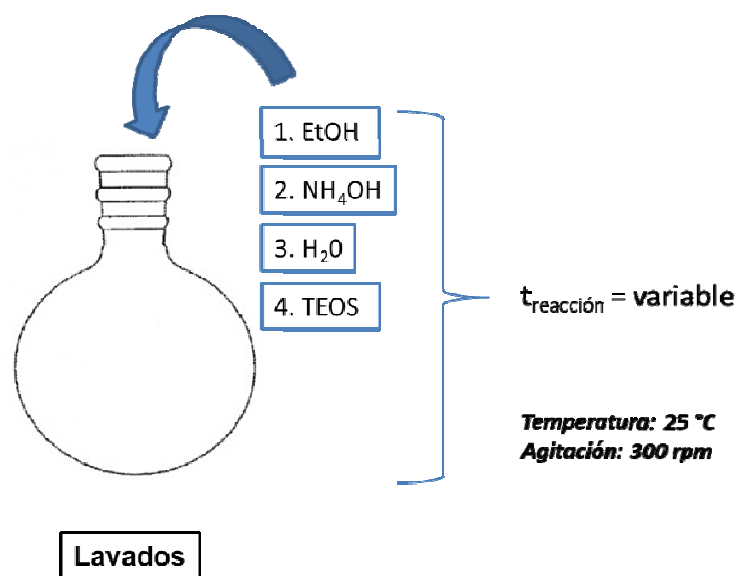


Figura 2.2: esquema de síntesis seguido en los protocolos 1, 2, 3, 4 y 5 para la obtención del núcleo de sílice.

Como se muestra en el esquema, figura 2.2, para la síntesis de las NP de sílice se añadió el catalizador, amoníaco (NH_4OH), a un balón que contenía el solvente, etanol (EtOH). Se agitó en una platina a 300 rpm, con control de la temperatura fijada en 25 °C, y se adicionó agua. Finalmente, se incorporó el precursor de la sílice, TEOS. La reacción procedió durante el tiempo establecido para cada protocolo y posteriormente se procedió con los lavados del producto con etanol absoluto. Luego se secó en estufa a 80 °C por 24 h. En la tabla 2.1 se presenta la relación en moles, relativa a TEOS, empleada de cada reactivo y los tiempos de reacción correspondientes.

Protocolo/Reactivo	NH_3	H_2O	TEOS	Tiempo
Protocolo 1	2,8	36	1	2 h
Protocolo 2	1,6	11	1	2 h
Protocolo 3	1,6	11	1	45'
Protocolo 4	1,6	11	1	9'
Protocolo 5	1	11	1	45'

Volumen final= 100 ml. En todas las síntesis se emplearon 86 ml de ETOH

Tabla 2.1: relaciones en moles, relativas a TEOS, de cada reactivo empleado en los tres protocolos de síntesis y los correspondientes tiempos de reacción.

2.2.2 Funcionalización con grupos amino

Establecidas las condiciones de síntesis necesarias para obtener NP de sílice del diámetro deseado, se procedió con el segundo objetivo específico del trabajo, esto es, la incorporación de grupos amino controlando su distribución en la partícula. La presencia de dicho grupo deberá permitir la posterior unión covalente de la sonda fluorescente en el interior de la NP, mientras que en la superficie conferirá la reactividad necesaria para el crecimiento de la cobertura polimérica.

Para obtener la matriz híbrida orgánica-inorgánica se escogió el método de co-condensación,^{3,4} empleando junto al TEOS el 3-aminopropil trietoxisilano (APTES).⁵ Se desarrollaron dos rutas de síntesis (A y B), variando el orden de incorporación de los alcóxidos, manteniendo en ambos casos constante la proporción de TEOS y APTES empleada (5 % de APTES respecto a la concentración total de TEOS) la temperatura a 25°C, la velocidad de agitación en 300 rpm, y el tiempo de reacción durante 45 minutos. La etapa de lavado y secado se reprodujo según lo indicado en la síntesis de la matriz de sílice.

En la figura 2.3 se presenta el esquema de síntesis seguido en los dos protocolos. En la tabla 2.2 se expone la relación en moles, relativa a TEOS, empleada en cada reactivo.

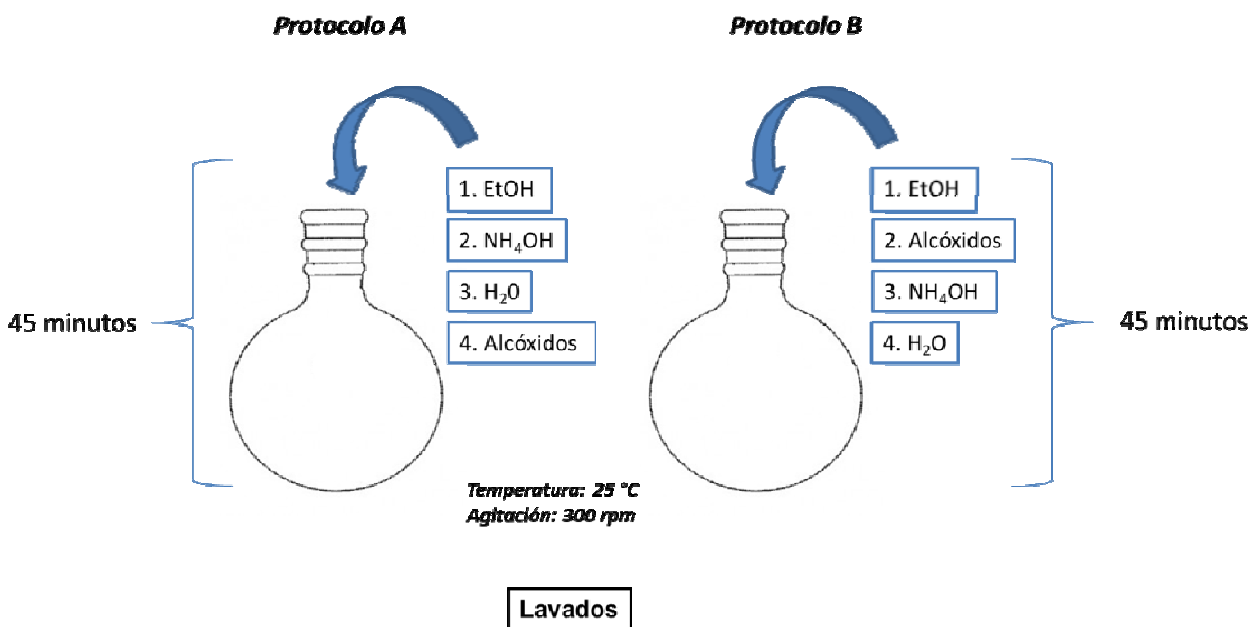


Figura 2.3: esquema de síntesis seguido en los protocolos A y B, para la funcionalización del núcleo de sílice con grupos amino. (Alcóxidos = TEOS + APTES)

Reactivo	Protocolo A	Protocolo B
TEOS	1	1
APTES	0,05	0,05
NH ₃	0,59	0,59
H ₂ O*	11,6	11,6

*Volumen final= 25 ml. *Incluye el agua aportada por la solución de amoniaco*

Tabla 2.2: relación en moles, relativo a TEOS, empleada en cada protocolo de funcionalización con grupos amino.

2.2.3 Funcionalización con sonda fluorescente

Luego de la incorporación del grupo de anclaje (-NH₂) al núcleo del NT se avanzó hacia el tercer objetivo específico del trabajo: el desarrollo de un método de síntesis adecuado para enlazar de manera covalente la sonda fluorescente.

Para alcanzar el objetivo establecido, se diseñó una ruta experimental para la incorporación de dos fluoróforos diferentes: Isotiocianato de Fluoresceína (FITC) o Isotiocianato de Tetrametil Rodamina (TRITC).

2.2.3. A. Incorporación del Isotiocianato de Fluoresceína

Para que la incorporación de la sonda fluorescente, FITC, a las NP de sílice fuera mediante un enlace covalente, como primer paso, esta debió derivatizarse con el APTES. El grupo amino portado por dicho alcóxido reacciona con el grupo isotiocianato formando un aducto fluorescente.^{6,7} La elección de la relación APTES/FITC empleada en la reacción resultó ser el desafío principal de esta etapa. Por ello se estudiaron tres protocolos de síntesis (F1, F2 y F3) en los cuales se varió el porcentaje de APTES empleado, siendo 5, 12,5 y 25 % respecto a TEOS, respectivamente. El orden de agregado de los reactivos mantuvo el mismo esquema general que en las etapas previas, el cual se muestra en la figura 2.4.

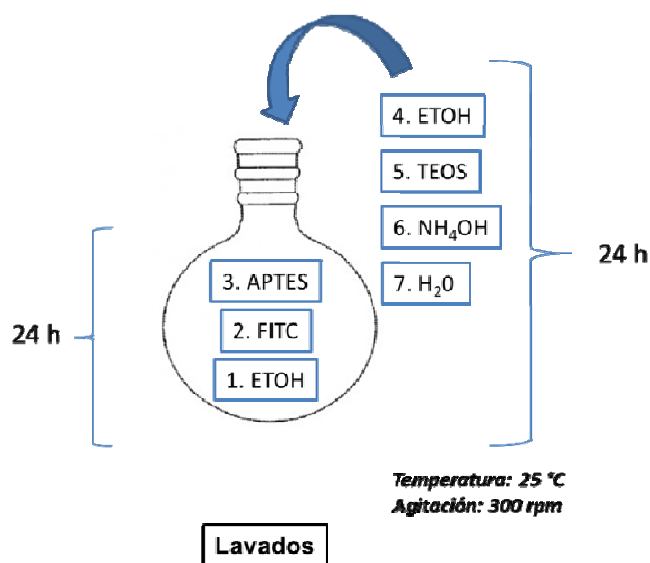


Figura 2.4: esquema general de síntesis para la incorporación de FITC seguido en los protocolos F1, F2 y F3.

Como se muestra en la figura 2.4, para la obtención de las NP fluorescentes, primero se llevó a cabo la reacción de formación del aducto entre el FITC y el APTES. Para ello, se mezclaron en un balón de vidrio de 50 ml una fracción del solvente (etanol) con un volumen dado de FITC disuelto en EtOH y APTES. Se cubrió el balón con papel aluminio (para evitar la foto degradación) y se agitó en una platina a 300 rpm, con temperatura controlada en 25 °C, durante 24 h. Posteriormente se añadió, en el mismo balón, el resto de etanol, el precursor de la sílice, TEOS, el catalizador, NH_4OH , y finalmente el agua. Se dejó proceder la reacción por 24 h, manteniendo las mismas condiciones de temperatura y agitación. Por último, el producto, NPF (nanopartículas con FITC), se lavó mediante cinco redisoluciones en EtOH absoluto y se secó en una estufa a 80 °C durante 24 h para su posterior caracterización. En paralelo se realizó la síntesis blanco (núcleo no fluorescente) bajo las mismas condiciones experimentales, sin incorporación del FITC.

En la tabla 2.3 se muestra la relación en moles, relativa a TEOS, de cada reactivo empleada en los tres protocolos.

Reactivo	Protocolos		
	F1	F2	F3
ETOH	45,3	45,3	45,3
APTES	0,05	0,17	0,34
FITC	0,001	0,001	0,001
TEOS	1	1	1
NH_4OH	0,59	0,59	0,59
H_2O^*	9,4	9,4	9,4

Volumen final= 25 ml. *Incluye el agua aportada por la solución de amoníaco

Tabla 2.3: relación en moles, relativo a TEOS, empleada en cada protocolo de incorporación de FITC.

2.2.3.B. Incorporación del isotiocianato de Tetrametil Rodamina

Para la incorporación a las NP de sílice de la sonda fluorescente alternativa, TRITC, se siguió el protocolo F3 desarrollado para la incorporación del FITC, manteniendo el mismo diagrama experimental. El producto obtenido se denominó NPR (nanopartículas con TRITC). En la figura 2.5 se presenta el esquema experimental y en la tabla 2.4 la relación en moles, relativo a TEOS, empleada.

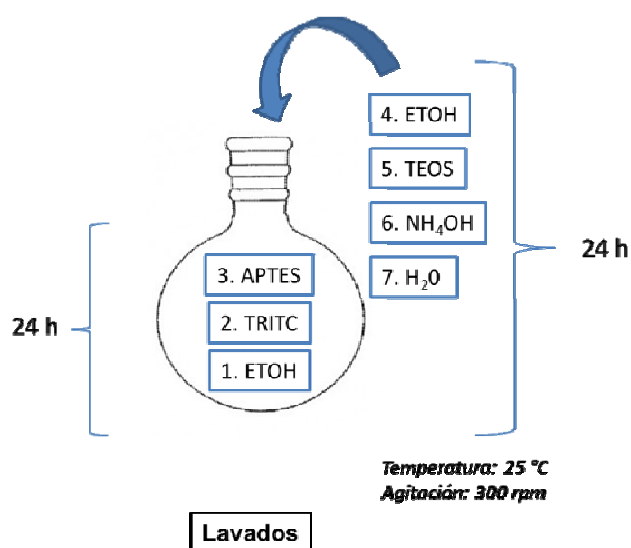


Figura 2.5: esquema de síntesis seguido para la incorporación de TRITC.

Reactivo	Relación de moles
ETOH	45,3
APTES	0,34
TRITC	0,0012
TEOS	1
NH₄OH	0,59
H ₂ O*	9,4

*Volumen final = 25 ml. *Incluye el agua aportada por la solución de amoníaco*

Tabla 2.4: relación en moles, relativo a TEOS, empleada en la incorporación de TRITC.

2.3 Síntesis del recubrimiento polimérico

El cuarto objetivo específico establecido en el presente trabajo de tesis consiste en otorgarle estabilidad coloidal a las NP fluorescentes en medios altamente salinos, condición característica de los pozos petroleros argentinos. Se procedió entonces con el crecimiento de un recubrimiento polimérico zwitteriónico, siguiendo el método de Polimerización Radicalaria por Transferencia de Átomo (ATRP, de sus siglas en inglés).^{8,9} Se desarrollaron dos rutas de síntesis: A y B, en las cuales se varió el factor desencadenante de la polimerización, siendo el agregado del monómero al sistema de reacción en el primer caso y el agregado de las NP con el iniciador en el segundo. Adicionalmente, siguiendo la ruta A, se ensayaron tres protocolos, A1, A2 y A3, donde se estudió el sistema catalítico.

La primera etapa, correspondiente a la derivatización de las NP con el iniciador, Br-isobutirato, fue común a las dos rutas de síntesis (figura 2.6). Mientras que la etapa de polimerización presentó modificaciones y se describe en cada ruta.

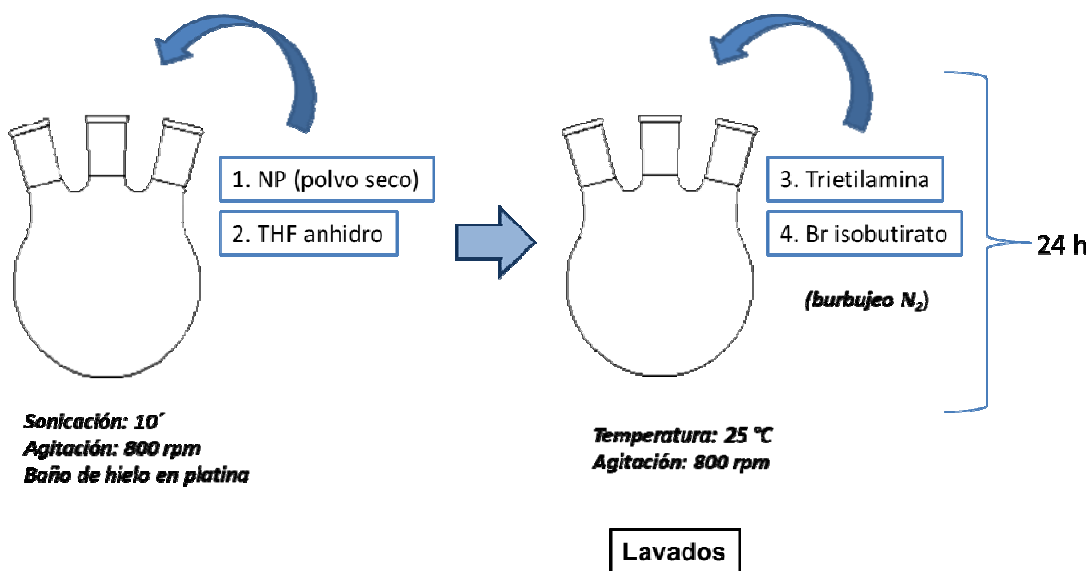


Figura 2.6: esquema general correspondiente a la funcionalización de las NP con Br-isobutirato.

Como se muestra en la figura 2.6, para la funcionalización de las partículas con el iniciador, en un balón de tres bocas (dos de ellas tapadas con septum y la central con tapón plástico) se añadieron 0.31 g de NP secas (secado en estufa a 120 °C durante 1 h) y 62 ml de THF (tetrahidrofurano) anhidro. Se sonicó por 10 min para homogeneizar la dispersión, colocando hielo en el baño del sonicador para evitar el calentamiento de la muestra. Posteriormente se introdujo en un baño de agua y se agitó en una platina a 800 rpm y se añadieron 2 ml de trietilamina. Se colocó hielo en el

baño y se burbujeó N_2 por unos minutos, luego se añadieron 1.5 ml de Br isobutirato gota a gota desde una ampolla. Transcurridos 10 min se retiró el hielo y se dejó proceder la reacción durante 24 h con agitación y temperatura controladas en 600 rpm y 25 °C, respectivamente.

Finalizada la reacción se procedió con la etapa de lavado. Previamente, se añadió agua Milli-Q al balón para liberar los posibles vapores de HBr en la campana. Luego, en un rotavapor se evaporaron aproximadamente $\frac{3}{4}$ partes del THF. Posteriormente, se incorporó agua milli-Q al balón y se trasvasó el contenido a tubos falcon. Se repitieron 4 ciclos de centrifugación con cambio de solvente, posterior sonicación y finalmente una nueva centrifugación. El primer lavado se efectuó con EtOH (20 ml) y los tres siguientes con MeOH:H₂O (16 ml:4 ml). La centrifugación se realizó a 6 °C para favorecer precipitación, a una velocidad de 6500 rpm durante 5 o 10 min. La sonicación se realizó durante un período de 5 min. Finalmente, la dispersión se guardó en una heladera hasta su uso.

Para que las NP puedan ser empleadas en la etapa de polimerización, debían estar secas para así poder preparar la dispersión por pesada, para ello se las lavó con THF (solvente volátil) y se las secó en una estufa durante 24 h a 80 °C.

A continuación, se detallan las rutas experimentales desarrolladas.

2.3.1 Ruta de polimerización A

Como primera etapa en el estudio del sistema de síntesis polimérica se desarrolló la ruta A, donde el factor desencadenante de la polimerización fue el agregado del monómero 2-(metacrililoiloxi) etil] dimetil (3 - sulfopropil) amonio hidróxido (MEDSAH) a la mezcla de reacción. Siguiendo esta ruta se estudiaron tres protocolos: A1, A2 y A3, donde se varió la relación Cu(I)/Cu(II), que constituye el sistema catalítico. En la figura 2.7 se detalla el esquema experimental seguido en los tres protocolos.

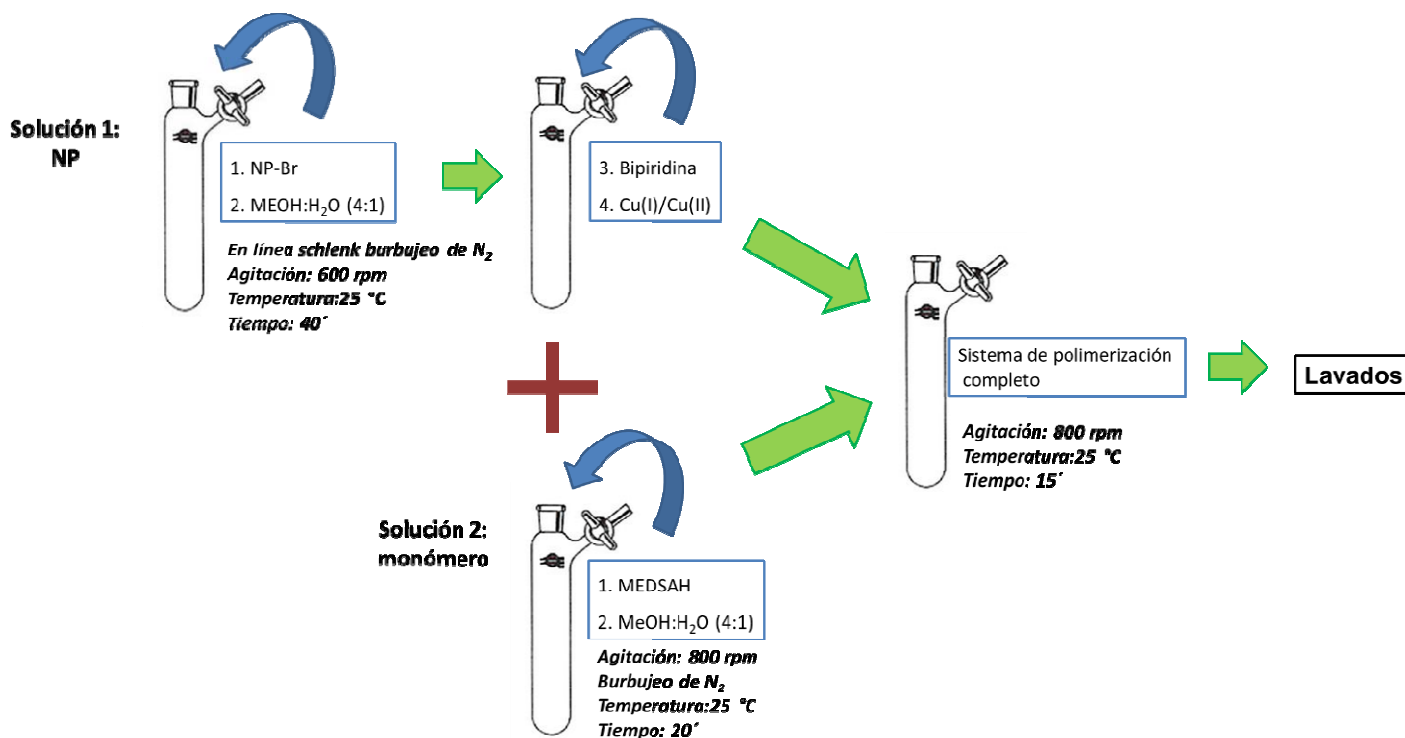


Figura 2.7: esquema general correspondiente a la etapa de polimerización, ruta A.

Como se muestra en la figura 2.7, el esquema de síntesis seguido en la ruta de polimerización A consistió en el armado de dos soluciones (NP y monómero), que en la etapa final se mezclaron para completar el sistema de polimerización.

Solución 1, NP: en un tubo Schlenk de 250 ml se añadieron 32 ml de MeOH, 8 ml de H₂O milli-Q y 0,6 g de NP funcionalizadas con Br- isobutirato. Se sonicó por 10 min para lograr la dispersión del sólido. Posteriormente, se incorporaron 0,4642 g de bipyridina y se burbujó N₂ durante 20 min. Luego se adicionaron 0,1520 g de CuCl.

Solución 2, monómero: en un tubo Schlenk de 250 ml se añadieron 24 ml de MeOH, 6 ml de agua milli-Q y 4,15 g de MEDSAH. La solución se burbujó con N₂ hasta su uso.

Como último paso, la solución de monómero (sc. 1) se añadió a la solución 2 completando así el sistema de polimerización. El sistema se dejó con burbujeo de N₂ y bajo agitación a 800 rpm. La reacción procedió por un período de 15 min.

La síntesis se detuvo diluyendo y aireando el sistema. Se trasvasó el contenido del tubo Schlenk a tubos falcon y se procedió con la etapa de lavados: 5 ciclos de centrifugación / con cambio de solvente / posterior sonicación / finalmente una nueva centrifugación. El primer lavado se efectuó con agua milli-Q acidulada (pH=2) para eliminar exceso de Cu y el resto con agua milli-Q.

En la tabla 2.5 se presenta la relación de moles, relativa al monómero, empleada en cada protocolo.

Protocolo	MEDSAH	bipiridina	Cu (I)	Cu (II)
A1	1	0,2	0,1	0,06
A2	1	0,2	0,1	0,01
A3	1	0,2	0,1	0

Todas las síntesis se llevaron a cabo en un volumen final de 20ml de MeOH:H₂O (4:1), empleando 0.1 g de NP funcionalizada

Tabla 2.5: relación en moles, relativa al monómero, empleada en cada protocolo: A1, A2 y A3.

2.3.2 Ruta de polimerización B

Para completar el estudio del proceso de polimerización, se desarrolló una ruta alternativa de síntesis, donde el factor desencadenante del crecimiento del polímero fue el agregado de las NP funcionalizadas con Br-isobutirato a la mezcla de reacción, y no el agregado de monómero como lo fue en la ruta A (sección previa).

En la figura 2.8 se muestra el esquema correspondiente a la etapa de polimerización seguido en la ruta alternativa, B.

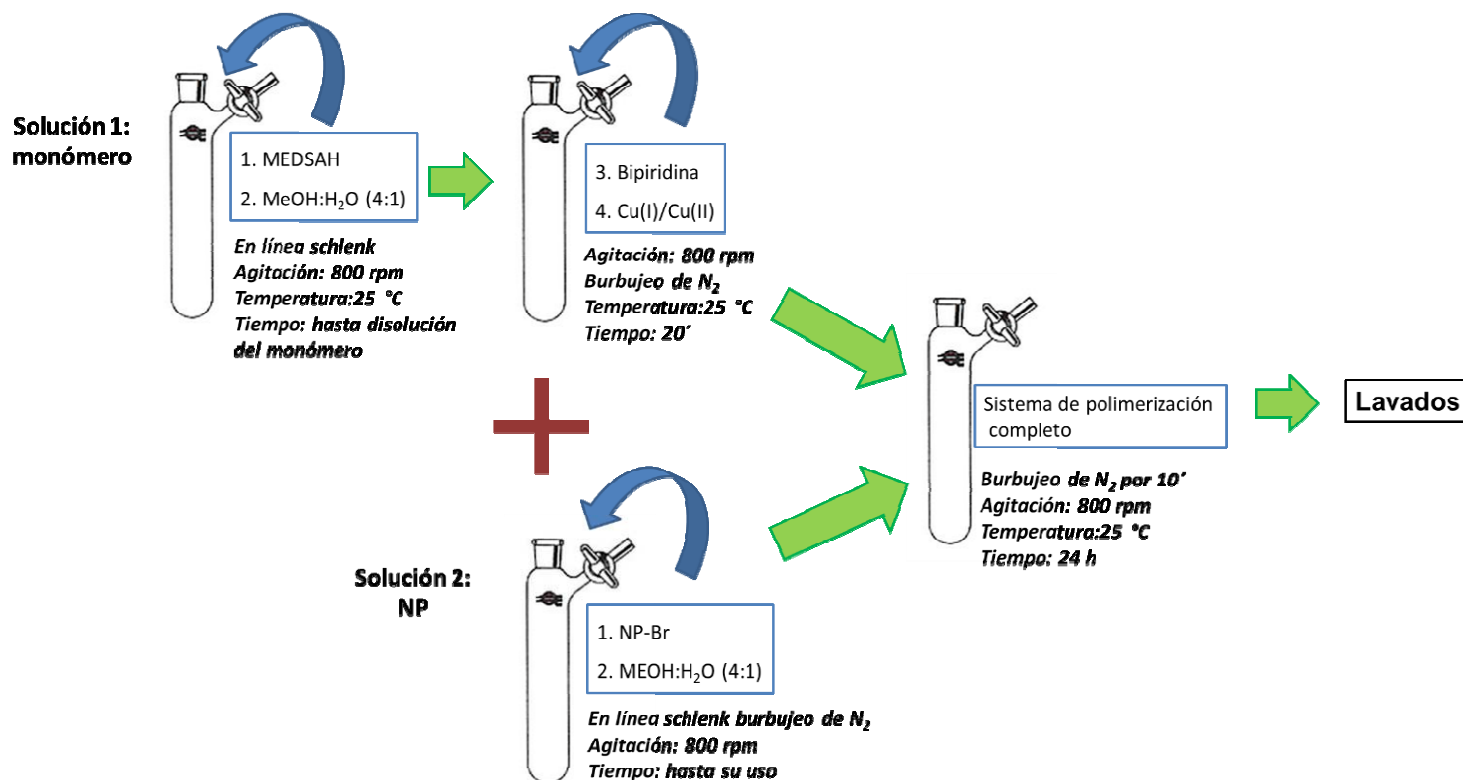


Figura 2.8: esquema general correspondiente a la etapa de polimerización alternativa, ruta B.

Como se detalla en la figura 2.8, el desarrollo experimental de la ruta de síntesis alternativa, B, al igual que la ruta A, comprendió el armado de dos soluciones que al mezclarse completan el sistema de polimerización.

Solución 1: en un tubo Schlenk de 200 ml se añadieron 40 ml de MeOH, 10 ml de agua milli-Q y 15 g de monómero, MEDSAH. Se colocó en una platina para una agitación de 800 rpm hasta la disolución del sólido. Luego se incorporaron 0,4220 g de bpiridina y 0,0145 g de CuCl₂. Se burbujó N₂ durante 20 min. Posteriormente, se añadieron 0,1084 g de CuCl y se burbujó durante 20 min adicionales.

Solución 2: en un tubo Schlenk de 100 ml se añadieron 8 ml de MeOH, 2 ml de H₂O milli Q y 0,13 g de NP funcionalizadas con Br-isobutirato. Se sonicó durante 10 min para lograr la dispersión del sólido y se dejó en la línea con burbujeo de N₂ hasta su uso.

Finalmente, la solución de NP (solución 1) se incorporó a la solución 2 completando el sistema de polimerización. Se continuó el burbujeo de N₂ durante 10 min y se dejó proceder la reacción por 24 h, sin pasaje de gas, manteniendo la agitación.

La reacción se detuvo diluyendo y aireando el sistema. Dado que el producto de síntesis se adhiere a las paredes del tubo de reacción, quedando en solución únicamente el exceso de reactivos sin reaccionar, se retiró la fase líquida y se añadió agua milli-Q acidulada (pH=2), se colocó el tubo en un baño de agua y se calentó entre 65 y 70 °C con agitación para favorecer la redisolución del producto. Luego se soncó durante un periodo 10 min a 60 °C. Posteriormente se trasvasó la dispersión a tubos falcon y se centrifugó por 10 min, a 6500 rpm y 6 °C. Se efectuaron tres lavados más con agua milli-Q a 60 °C. En cada lavado se empleó un volumen de 20 ml, excepto en el último donde se utilizó un volumen mínimo a fin de favorecer secado en estufa (durante 24 h a 100 °C).

2.4 Preparación del agua salina sintética, matriz acuosa donde será evaluada la estabilidad de los NT

La matriz en la cual será evaluada la estabilidad de los NT desarrollados consta de una solución acuosa sintética con elevada salinidad y crudo emulsionado, condiciones estas análogas a las encontradas en los yacimientos argentinos. Dicho medio fue preparado emulando la composición y concentración salina de las aguas inyectadas en los pozos. Tales datos se presentan en la tabla 2.6 y son característicos de yacimientos del sur del país, con una salinidad total aproximada de 21600 ppm.

Agua sintética de inyección (salinidad aproximada 21600 ppm)	
Sal	Concentración/ ppm
NaHCO ₃	688
NaCl	188
CaCl ₂ ·2H ₂ O	395
MgCl₂·6H₂O	20393

Tabla 2.6: composición del agua salina sintética característica de un determinado yacimiento seleccionado para el estudio.

Para incorporar las trazas de crudo a la dispersión salina, se colocaron en un Erlenmeyer con bazo magnético, 25 ml de agua salada sintética y se calentó en un baño de agua a 60 °C. En paralelo, la muestra de crudo, proveniente del yacimiento seleccionado para el estudio, se calentó a la misma

temperatura para disminuir su viscosidad. Luego, se introdujeron en el agua salina caliente 15 gotas de crudo, con jeringa descartable, bajo agitación vigorosa. El erlenmeyer se dejó, tapado, por un periodo de 6 h bajo agitación y a la temperatura de 60 °C. Posteriormente, el sistema permaneció en reposo y a temperatura ambiente por 24 h. Luego se retiró con una jeringa la fase inferior, constituida por agua y las trazas de crudo disueltas tras el equilibrio de reparto establecido en el tiempo que ambas fases estuvieron en contacto. La solución se guardó en frasco de vidrio color caramelo, sellado con parafilm.

2.5 Técnicas empleadas en la caracterización de los productos de síntesis

2.5.1 Microscopía de Barrido Electrónico, SEM

Sobre el producto obtenido de cada etapa de síntesis, la primera caracterización efectuada de manera rutinaria fue la microscopía SEM. Mediante esta técnica fue posible evaluar la morfología, tamaño y dispersión de la muestra.

Para este análisis, las muestras se secaron en una estufa durante 24 h a una temperatura de 100 °C en cajas de Petri, o vidrios reloj, para favorecer la evaporación del solvente. Luego el polvo obtenido se raspó y se colocó sobre la cinta de carbono bifaz adherida al porta muestra metálico. Es importante que la muestra sea distribuida sobre la cinta de manera homogénea, ya que si se generan aglomerados aumenta la probabilidad de que el material se cargue eléctricamente por su interacción con el haz de electrones en la cámara del equipo, lo que dificultaría el enfoque de la imagen.

Las medidas se llevaron a cabo en YTEC, empleando el microscopio FEI QUANTA 200 SEM con un voltaje de aceleración de 20 kV y un detector EDT.

2.5.2 Técnicas dispersivas

Las técnicas dispersivas se pueden distinguir en función de la radiación empleada como sonda: microondas, IR, luz visible o ultravioleta, rayos X y neutrones, y permiten llevar a cabo el estudio de la estructura del material. La técnica dispersiva seleccionada dependerá del tipo de material en análisis, su tamaño y el rango de penetración buscada para el estudio.¹⁰

En el presente trabajo se emplearon, dependiendo del sistema, las técnicas de Dispersión de Rayos X a Bajos Ángulos, SAXS y la Dispersión Dinámica de Luz, DLS. La primera fue utilizada para el estudio de las NP, previo al crecimiento de la cobertura polimérica, obteniendo así información

respecto al diámetro efectivo de las mismas. Luego de la etapa de polimerización, los productos de síntesis, NT, fueron caracterizados por medio de DLS.

Típicamente, la técnica SAXS se utiliza para medir partículas de tamaño pequeño ($d \leq 100$ nm). De lo contrario, si el tamaño de la partícula es superior, se aproxima al valor de longitud de onda correspondiente a los rayos X empleados (generalmente $1,5 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$). En ese caso, la dispersión ocurre en un dominio de ángulos muy pequeño, casi paralelo al haz incidente, lo que hace imposible su diferenciación en el detector.¹¹ Para diámetros de hasta aproximadamente $1,5 \text{ }\mu\text{m}$, donde generalmente se hallan los sistemas coloidales, la técnica de DLS resulta adecuada y se emplea casi de manera rutinaria para determinar diámetros medios de polímeros en dispersión.¹² Mediante dicho análisis se obtiene información respecto al diámetro hidrodinámico de la partícula (diámetro efectivo incluyendo la capa de hidratación). Para ambas técnicas las muestras fueron estudiadas en solución.

2.5.2.1 Dispersión de Rayos X a bajos Ángulos, SAXS

Mediante la dispersión de rayos X a bajos ángulos se estudió el tamaño y distribución de tamaños de las NP en solución. Complementando la información obtenida a partir de la caracterización por SEM. Como se mencionó previamente para el presente caso, la limitación del empleo de dicha técnica radica en el tamaño del objeto en estudio y de su estabilidad coloidal.

Al irradiar la muestra con una fuente de rayos X la interacción entre la radiación y la materia depende de las variaciones en la densidad electrónica del medio. Como resultado se obtiene un patrón de dispersión que será característico de la forma, tamaño y estructura del objeto bajo estudio. En la figura 2.9 se muestra un esquema simplificado del proceso.

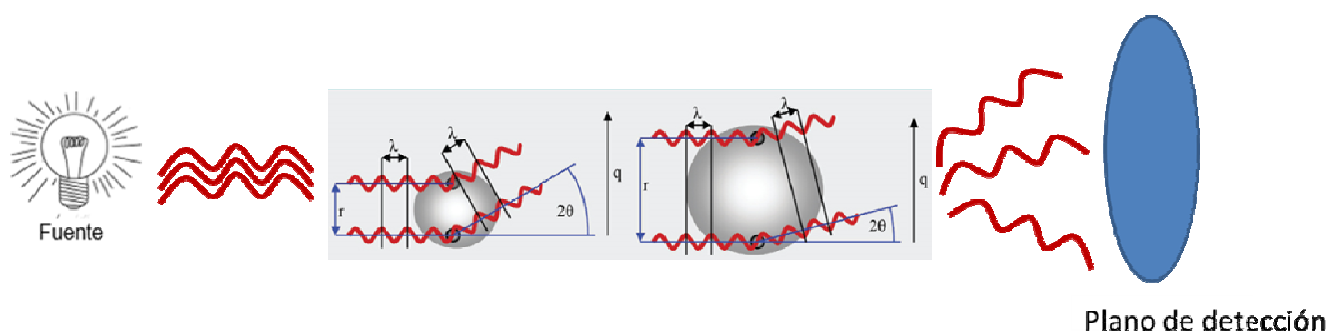


Figura 2.9: esquema simplificado del experimento SAXS.

De manera simplificada, a partir de los parámetros característicos: longitud de onda (λ), ángulo de detección (2θ) y el vector de dispersión (q) se puede obtener el radio y distribución de tamaño de las partículas. Como puede verse en el esquema mostrado en la figura 2.9, el tamaño del objeto afecta al grado de desviación de la radiación incidente.

Como resultado de la caracterización de la muestra por SAXS, de la integración de los datos en 2D, mediante el programa Foxtrot, se obtuvo la representación en una dimensión. Los patrones de dispersión de SAXS normalizados fueron ajustados mediante el software McSAS.¹³ El mismo permite estimar la función de distribución de tamaños de las NP usando una simulación Monte Carlo, considerando una geometría específica de la partícula, en este caso esférica.

La muestra se preparó a partir de un polvo seco de NP, dispersándolo en un solvente adecuado en una concentración tal que sea detectable pero lo suficientemente diluida para evitar fenómenos de múltiple dispersión con partículas vecinas. En todos los casos, se emplearon dispersiones de NP con concentración del orden de 120 ppm en medio acuoso acidulado, pH = 2, medio seleccionado para obtener un sistema estable sin aglomerados ni precipitados.

Los experimentos se llevaron a cabo en el INIFTA, empleando el equipo XEUS 1.0 de XENOCs con una microfente de radiación $K\alpha$ -Cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Se empleó el detector PILATUS-100K, a una distancia a la muestra de 2467 mm.

2.5.2.2 Dispersión Dinámica de Luz, DLS

La técnica de dispersión dinámica de luz, también conocida como espectroscopia fotónica de correlación,¹⁴ se utilizó para determinar el diámetro hidrodinámico de los NT en suspensión.

La intensidad media de una dispersión de partículas no correlacionadas es la suma de las intensidades de cada partícula individual en el volumen de dispersión. Sin embargo, hay fluctuaciones en torno a esta intensidad, que varían con el tiempo. Esto es consecuencia del movimiento Browniano (o difusivo) de las partículas. En un experimento de DLS, la intensidad que alcanza el detector en un instante dado es el resultado de la superposición de los campos de la radiación dispersada (incluida su fase) de todos los coloides. Las coordenadas de posición de cada punto dispersivo en función del tiempo están caracterizadas por un proceso difusivo mediante un coeficiente D_0 . Dicho coeficiente se obtiene a partir una función de autocorrelación que describe la fluctuación temporal de la intensidad dispersada. Para partículas esféricas en un fluido Newtoniano, la constante de difusión, D_0 , está dada por la ecuación de Stokes – Einstein⁷:

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Mediante la ec. 2.1 es posible obtener el radio hidrodinámico de la partícula, R_H , conociendo el valor de la constante de difusión, D_0 , la temperatura, T y la viscosidad, η , de la solución.

En este trabajo, la caracterización mediante DLS se efectuó sobre los productos de síntesis, NT, obtenidos en el estudio de la etapa de polimerización. Con el objetivo de evaluar la presencia de la cobertura polimérica, se analizaron las partículas antes y después del proceso. Para que la comparación fuera posible, las muestras debían dispersarse en el mismo solvente obteniendo dispersiones estables. Para ello las dispersiones se prepararon en agua acidulada, pH=2.

La preparación de la muestra resulta crítica en el empleo de dicha técnica, la concentración de la dispersión a estudiar y la rutina de medida a desarrollar, números de barridos, tiempo, etc., dependen exclusivamente del sistema bajo estudio. La concentración empleada en las muestras analizadas fue de 0,01 mg/ml. Previamente a los experimentos, las dispersiones se sonicaron por un periodo de 15 min.

Las medidas de DLS se realizaron en el INIFTA, empleando el equipo Malvern Zeta-Sizer serie nano. Se utilizó una fuente laser de $\lambda = 635$ nm, con una detección en retro dispersión a un ángulo de 173° . La rutina de medida consistió en tres ciclos de 100 corridas de 10 segundos de duración cada una.

2.5.3 Técnicas espectroscópicas

2.5.3.1 Espectroscopia IR de Reflectancia Difusa, DRIFTS

Mediante la caracterización por la técnica de DRIFTS se puede efectuar un estudio químico cualitativo de la muestra, a partir de la identificación de vibraciones características de ciertos grupos funcionales, tras ser excitados por una fuente de radiación infrarroja. Al trabajar en el modo de reflectancia se tiene la ventaja de poder utilizar muy poca cantidad de muestra, y con una adecuada relación señal/ruido. El módulo de medida posee una esfera integradora y un conjunto de espejos que focalizan los haces provenientes de la fuente sobre la muestra, y los emergentes de la misma, hacia el detector (ver figura 2.10).

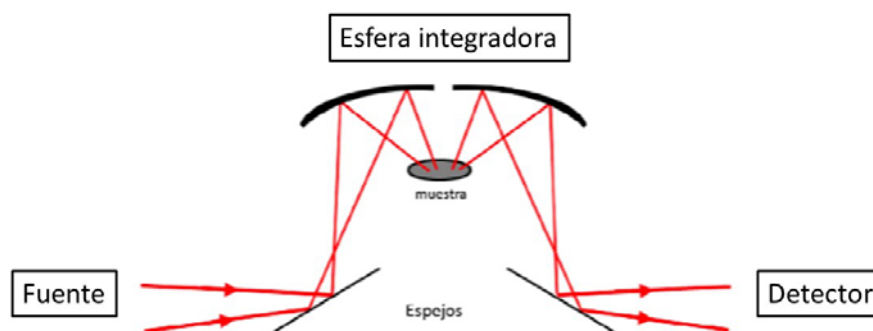


Figura 2.10: representación esquemática del módulo de DRIFTS.

A lo largo del trabajo, la técnica fue empleada para evaluar la presencia y accesibilidad al medio de los grupos amino ($-\text{NH}_2$) incorporados a la matriz de sílice.

Dado que el grupo amino es capaz de protonarse (amonio, $-\text{NH}_3^+$) / desprotonarse (amino, $-\text{NH}_2$) en función del pH del medio, es posible diferenciar las respectivas señales en los espectros IR observando la zona de $1635\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$ para la especie amonio, y $1650\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ para la especie amino.¹⁵

Las muestras fueron preparadas dispersando las NP en medio acuoso a pH = 2 y pH = 8, luego se evaporó el solvente, secando en una estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h.

Para efectuar la medida, primero se adquirió el “background” o blanco. Para ello, se realizó una medida con el porta muestra enrasado con KBr finamente molido en un mortero (la muestra debe ser homogénea para evitar contribuciones de “scattering” por cristales). Luego, sobre el KBr se colocó una pequeña cantidad (punta de espátula) de las NP secas, también homogeneizadas en mortero, y se efectuó la medida. Una vez medidos los espectros del blanco y la muestra, se realizó la corrección de la línea de base de manera automática y se identificaron las señales presentes.

Las medidas experimentales de IR se realizaron en YTEC empleando el equipo Nicolet MAGNA 560. Cada espectro fue obtenido a partir de 64 barridos y con una resolución de 4 cm^{-1} .

2.5.3.2 Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X, XPS

La espectroscopia XPS, con fuentes convencionales de rayos X, es una técnica de análisis superficial que permite estudiar las especies químicas presentes en las NP en una profundidad no mayor a los 10 nm, dependiendo de la porosidad del material. La muestra es irradiada con rayos X, en condiciones de ultra alto vacío, y por efecto fotoeléctrico¹⁶ se eyectan electrones correspondientes a un átomo específico de la muestra, con una energía cinética característica (figura 2.11), que se correlaciona directamente con la energía de enlace (*Binding Energy*, B.E) del electrón en el átomo. Consecuentemente, identificando las energías de enlace presentes en los espectros, se pueden determinar las especies químicas presentes para diferentes elementos, como así también cuantificarlas.

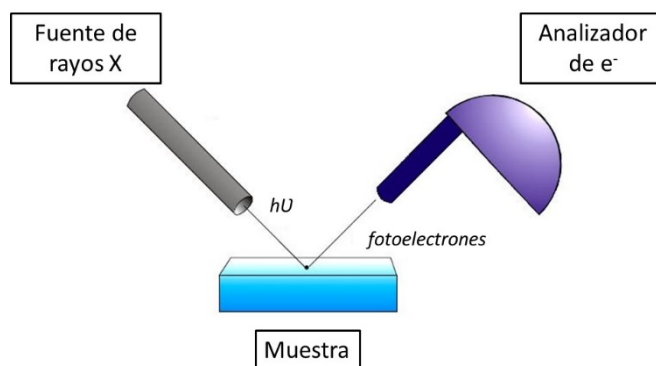


Figura 2.11: esquema de un experimento de XPS.

La preparación de la muestra se efectuó de la misma manera que para el análisis por microscopia SEM, las NP secas se montaron sobre una cinta de carbono adherida al porta muestra metálico.

Los espectros fueron tomados empleando la radiación monocromática $\text{Mg}_{K\alpha}$ (1253.6 eV) con un ángulo de detección de 90° , usando un espectrómetro Specs equipado con un ánodo dual Mg/Al como Fuente de rayos X y un analizador de electrones semi esférico. Los espectros adquiridos se ajustaron empleando el software CASA.XPS y siguiendo siempre los mismos parámetros generales en las asignaciones de cada pico, enumerados a continuación:

- ✓ Se efectuó la corrección de los espectros por efectos de carga de la muestra ajustando los valores de B.E. mediante la señal representativa del C_1s adventicio ubicada a 285 eV.
- ✓ La corrección de la línea de base se efectuó con una función Shirley.
- ✓ Las asignaciones de picos se llevaron a cabo comparando con bases de datos y referencias bibliográficas.
- ✓ Para la deconvolución de los picos se emplearon funciones 30 % Lorentziana-Gaussiana.
- ✓ El ancho a mitad de altura de los picos (fwhm), para el caso del N, se ajustó siempre en 2 eV.

La caracterización mediante XPS permitió efectuar un análisis químico cuantitativo respecto a los distintos grupos incorporados en cada etapa del desarrollo de la síntesis. A continuación, se listan los grupos químicos estudiados:

- ✓ Grupo amino: la especiación amino/amonio se puede identificar mediante la caracterización por XPS para distintos valores de pH, dado que cada especie posee

energías de enlace definidas y distinguibles entre ellas, analizando el espectro del fotopico correspondiente al nivel N1s (en la región entre 402-398 eV). Adicionalmente, a partir de la deconvolución de las señales, se puede calcular la relación entre -NH_3^+ ($n\text{NH}_3^+$) y el contenido total de amino ($n_t = n\text{NH}_3^+ + n\text{NH}_2$) para ambos valores de pH. Considerando que el equilibrio ácido – base del grupo amino en el entorno de sílice difiere del observado en solución, no es posible asignar un valor de pKa en estos materiales híbridos. A pesar de ello, como se muestra en literatura, la Ecuación 2.2 permite estimar el límite inferior de la proporción de grupos amino accesibles al medio en un rango de pH en el cual la integridad de la NP no se ve afectada.¹⁷

$$\% \text{ amino accesible} = \left[\left(\frac{n \text{NH}_3^+}{n_t} \right)_{\text{pH}=2} - \left(\frac{n \text{NH}_3^+}{n_t} \right)_{\text{pH}=8} \right] \times 100 \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Las muestras analizadas se prepararon dispersando una dada masa de NP en el solvente adecuado, sonicando por un período de 10 min y luego dejando en reposo por 10 min más para garantizar la impregnación del sólido. Posteriormente se secaron en una estufa a 100 °C durante 24 h. El polvo obtenido se montó sobre una cinta de carbono, tal como se describió previamente.

- ✓ Grupo isotiocianato: grupo químico propio de la sonda fluorescente. Dado que el mismo presenta azufre en su estructura química, es posible identificar su presencia en las NP analizando el espectro representativo del S2s o S2p, la elección de la segunda transición a veces se ve limitada por la cercanía a la señal correspondiente al Si2p.
- ✓ MEDSAH: monómero empleado en la etapa de polimerización, en su estructura química presenta un grupo sulfonato (-SO_3^-) y una amina cuaternaria (-NR_4^+). Analizando los espectros representativos de los niveles S2p y N1s fue posible evaluar la etapa de polimerización de las NP.

2.5.3.3 Técnicas de luminiscencia molecular

La luminiscencia implica la emisión de luz de una sustancia dada y ocurre a partir de estados electrónicos excitados. Generalmente, los sustratos fluorescentes son moléculas orgánicas, como por ejemplo la quinina, presente en el agua tónica.

Los cambios que pueden tener lugar en la distribución electrónica de una molécula como consecuencia de la interacción con la radiación son representados por el diagrama de Jablonski¹⁸. En éste se exponen las posibles transiciones entre los estados electrónicos fundamental y

excitados y sus respectivos estados vibracionales. La absorción de radiación de la energía adecuada genera la promoción de los electrones en la molécula a un estado excitado, luego mediante diversos procesos de desexcitación, la molécula retorna a su estado electrónico fundamental. Esto último, no siempre ocurre mediante la emisión de un fotón, con lo cual, para asegurar la vía radiativa de desexcitación, es determinante la estructura molecular del fluoróforo escogido, su rendimiento cuántico de fluorescencia como así también el entorno en el cual se encuentre.¹⁹

A lo largo del trabajo se llevó a cabo la caracterización de las NP y los NT mediante las técnicas de espectroscopia de fluorescencia estacionaria y resuelta en el tiempo.

Los espectros de emisión en estado estacionario obtenidos a partir de las matrices de excitación-emisión del fluoróforo, y las NP a temperatura ambiente, fueron medidos en INIFTA con un espectrofotómetro Jobin-Yvon Spex Fluorolog FL3-11. El mismo está equipado con una lámpara de Xe como fuente de excitación, un monocromador con paso de banda de 1 nm para las longitudes de excitación y emisión seleccionadas, y un detector sensible al rojo R928 PM. Los espectros fueron corregidos por la sensibilidad de la fuente y detector, dependiente de la longitud de onda. Adicionalmente, se efectuó la corrección por el scattering Raman empleando el espectro de emisión del solvente.

Para evaluar los tiempos de vida de emisión tanto de la sonda libre como incorporada a las partículas, se efectuaron medidas de fluorescencia resueltas en el tiempo. Las mismas se efectuaron con el espectrofotómetro Jobin-Yvon Spex Fluorolog FL3-11 (vide supra), equipado con un TCSPC (time correlated single photon counting) con un LED de excitación a 461 nm y registrando la emisión a 520 nm. Para medir los decaimientos se tomaron 5000 cuentas para todas las muestras. La deconvolución de la señal se llevó a cabo con el software DAS 6.5HORIBA JobinYvon hasta la optimización del valor de χ^2 .

Para llevar a cabo la detección de los NT a lo largo de los ensayos de flujo se midió la emisión de fluorescencia en estado estacionario de las fracciones de fluido colectadas. El análisis se llevó a cabo en el INIFTA, empleando el espectrofluorómetro Varian Cary Eclipse equipado con una lámpara pulsada de Xenón como fuente de excitación.

La espectroscopia de fluorescencia fue utilizada en diferentes instancias con objetivos específicos, los que son listados a continuación.

Primera etapa: evaluación de la matriz y elección del fluoróforo

Para seleccionar la sonda fluorescente apropiada para la funcionalización de las partículas híbridas de sílice, fue necesario conocer la emisión característica de la matriz donde el trazador sería aplicado. El fluoróforo escogido debía presentar su espectro de emisión en una zona diferenciada respecto a la emisión de esta, de otro modo se complejizaría la detección del NT.

Segunda etapa: evaluación de la etapa de incorporación del fluoróforo en el núcleo del NT

Tras la incorporación de la sonda fluorescente en el núcleo del NT, fue fundamental corroborar la preservación de sus propiedades de emisión, ya que, si el fluoróforo fuera dañado durante el proceso de síntesis, el producto obtenido dejaría de ser funcional. A raíz de ello, se evaluaron las matrices de excitación-emisión fluorescente (análisis bilineal) de la sonda libre en solución, y luego de la encapsulación. El análisis de regresión bilineal se efectúa haciendo uso de la linealidad que se presenta entre la intensidad a la longitud de onda de emisión ($I(\lambda_m)$) con el coeficiente de absorción del fluoróforo, a una dada longitud de onda de excitación ($E(\lambda_x)$), y el factor $F(\lambda_m)$ que refleja la distribución de probabilidades de varias transiciones, desde el nivel vibracional más bajo del primer estado electrónico excitado, hacia varios niveles vibracionales del estado fundamental. Este análisis fue aplicado en la matriz de emisión obtenida experimentalmente, con el fin de recuperar información sobre el número mínimo de especies y sobre sus espectros relativos de emisión y absorción.²⁰

Las matrices de excitación-emisión de soluciones del fluoróforo seleccionado, Isotiocianato de Fluoresceína (FITC), se obtuvieron a pH = 2 y pH = 8, dado que el mismo presenta distintas formas (catiónica, neutra, aniónica o dianiónica) dependiendo del pH del medio. De todos modos, solo presentan emisión apreciable el anión y dianión.²¹ Sin embargo, una solución ácida de FITC emite, pero con un rendimiento cuántico bajo. La efectividad de la fluorescencia a pH ácido depende de la velocidad a la que se establezca el equilibrio proteólico en el estado excitado²², es decir, la velocidad a la cual la especie catiónica o neutra en estado excitado se convierte en el anión en estado excitado, que al desexcitarse emite un fotón. En consecuencia, dado que la emisión depende de la especie de partida, puede evaluarse la distribución de la molécula en la matriz de la partícula, analizando la emisión fluorescente a distintos valores de pH, observando los cambios en función del medio, para determinar si la sonda se encuentra accesible al mismo.

Tercera etapa: ensayos de flujo

La emisión fluorescente en estado estacionario también fue empleada para evaluar la respuesta de fluorescencia de los NT en los ensayos de flujo en medio poroso, analizando las fracciones recolectadas a lo largo del mismo.

Tanto los ensayos estacionarios como los resueltos en el tiempo, se realizaron en medio acuoso al pH seleccionado. En el caso de las NP y los NT, las suspensiones fueron preparadas agregando la masa definida de muestra seca en el solvente correspondiente y sonicando durante un período de 30 minutos para lograr la homogenización de la suspensión.

2.6 Ensayos de flujo en medio poroso

2.6.1 Acondicionamiento de la roca

Para evaluar la performance del producto desarrollado, se montó un sistema experimental de flujo que permite estudiar, a escala de laboratorio, la migración de los NT a través de un medio poroso.

Como se mencionó en el capítulo 1, la matriz porosa empleada en los ensayos es una roca de afloramiento de tipo Bentheimer. Esta resulta ideal para los estudios a escala de laboratorio dada su continuidad lateral y estructura homogénea. A lo largo de los años, se ha empleado para el estudio de diversas temáticas de reservorio.²³

Para ser utilizada en los ensayos de flujo, la roca se fraccionó en cilindros de 3 cm de diámetro por 3 cm de longitud, denominados *plugs*. Posteriormente, estos debieron acondicionarse. Para ello se siguió la norma API40 “*Recommended Practices for Core Analysis*” donde se establece que, en primer lugar, los *plugs* deben lavarse con algún solvente orgánico, generalmente tolueno, para arrastrar el crudo y luego con metanol para el arrastre de sales. De todos modos, dado que la roca Bentheimer es una formación de afloramiento no posee crudo entrampado, por lo que sólo se efectuaron los lavados con metanol (siguiendo la norma).

Se montó un sistema Soxhlet en serie para lavar la totalidad de los *plugs* destinados a los ensayos. En la figura 2.12 se muestra un esquema del lavador Soxhlet, izquierda, y una fotografía de los lavadores en serie, derecha.

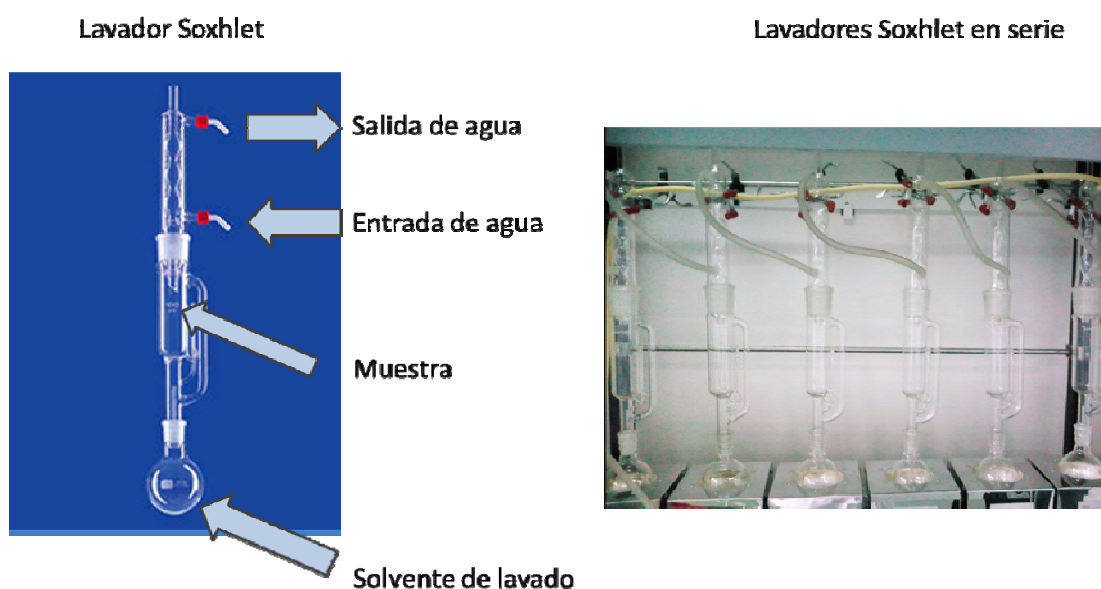


Figura 2.12: esquema del lavador Soxhlet, izquierda, fotografía de los lavadores en serie, derecha.

Luego de lavar los *plugs* por un periodo de 16 h, se secaron en una estufa a 90 °C y vacío hasta alcanzar un peso constante.

Posteriormente se procedió con la caracterización: medida de permeabilidad y porosidad. Ambas determinaciones se llevaron a cabo en YTEC, empleando un poropermeometro Coreval 700, VINCI Technologies, que emplea N₂ como fluido.

La permeabilidad representa la capacidad de un medio poroso para conducir fluidos y consecuentemente se relaciona de manera directa con la fracción de poros interconectados que presenta la muestra. Ambos parámetros resultaron fundamentales para el diseño de los correspondientes ensayos de flujo.

Una vez acondicionados, los *plugs* fueron saturados (llenado del volumen poral) con una solución salina de igual composición a la reportada en la tabla 2.6, pero con una concentración menor de sales, 9000 ppm aproximadamente. Para ello, los *plugs* se sumergieron en la solución correspondiente, y se colocaron en vacío en un desecador por un periodo de 6 h. De esa manera, el fluido ocupa el espacio poral interconectado. Para corroborar la saturación, se pesó la muestra antes y después de la impregnación. Conociendo el volumen poral de las mismas, y la densidad del agua salina, se calculó la masa de fluido que debía incorporarse. Ya saturadas las muestras, se preservaron en solución hasta su uso.

Por su parte, los NT fueron utilizados dispersos en agua salina sintética de igual composición y concentración a la reportada en la tabla 2.6.

2.6.2 Sistema experimental

El diseño del experimento de flujo, que permitió evaluar la migración de los NT en el medio poroso, fue realizado a partir de la información recolectada de diversos trabajos donde se reportan estudios similares en una matriz porosa.^{24, 25, 26}

El sistema experimental empleado en los ensayos se esquematiza en la figura 2.13.

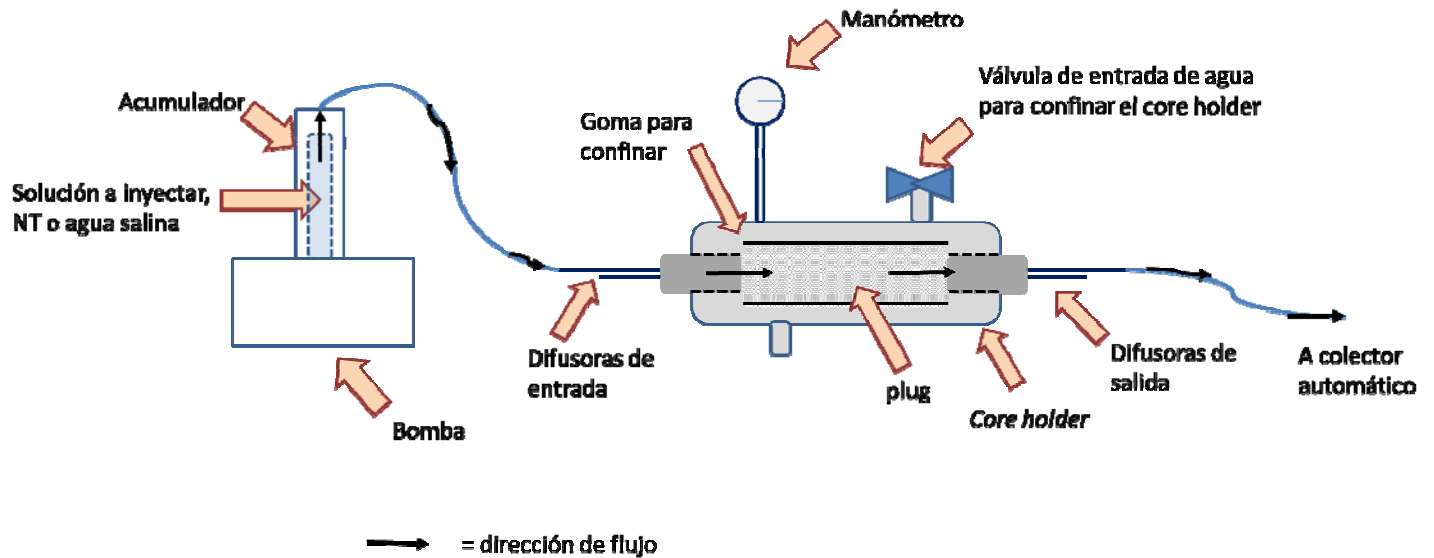


Figura 2.13: esquema del montaje experimental utilizado en los ensayos de flujo.

Como se esquematiza en la figura 2.13, el sistema experimental empleado en los ensayos de flujo consta de:

- ✓ Bomba a pistón con cilindro acumulador: permite la carga y bombeo de la solución a inyectar, agua salina sintética o dispersión de NT, según corresponda.
- ✓ *Core holder*: contenedor de acero inoxidable que cuenta con una goma que envuelve el *plug* y permite presurizarlo a la presión establecida. De esta manera se asegura que el flujo de la solución inyectada se dé solo por el interior de la roca, y no por los alrededores.
- ✓ Difusoras: colocadas a la entrada y salida del *core holder*, permiten una distribución homogénea del fluido inyectado.
- ✓ Válvula de ingreso de agua: permite cargar el *core holder*, por fuera de la muestra de roca, con agua destilada, para ejercer el confinamiento del *plug*.
- ✓ Manómetro: permite controlar la presión de confinamiento a lo largo de todo el experimento.
- ✓ Plug: muestra de roca colocada en el *core holder*.
- ✓ Colector automático: empleado para coleccionar fracciones de eluyente en un período de tiempo establecido.

Se pueden hallar varios tipos de core holder, el empleado en este experimento corresponde al triaxial, en la figura 2.14 se muestra una fotografía de este.



Figura 2.14: core holder triaxial, análogo al empleado en el experimento de flujo.

2.6.3 Condiciones de medida

El *plug* saturado en agua sintética, con una salinidad de 9000 ppm, se coloca en el interior del *core holder* y se confina a una presión de 600-650 psi. Para garantizar la saturación de este, tras la manipulación al aire, se carga el contenedor de la bomba con agua salina 9000 ppm, se purga la manguera y la difusora de entrada, y se bombea durante una hora a un caudal moderado, entre 5 y 2 ml/min. La purga de las conexiones, previo a la inyección, es un paso determinante, dado que no se puede permitir el ingreso de burbujas de aire al *plug*. Las mismas desplazarían el fluido de saturación y podrían generar daños. A continuación, se pausa el flujo y el acumulador se carga con la dispersión de NT, y tras la purga se inyecta a un caudal de 1 ml/min. Dicho valor de caudal se corresponde al empleado, de manera general, en los ensayos de flujo de nanomateriales a escala de laboratorio.^{24,27} Luego del pasaje de un determinado volumen de trazador, se pausa el ensayo y se carga nuevamente el acumulador con agua salina 9000 ppm (previos lavados con agua destilada para evitar contaminación), se purga el sistema y se continúa la inyección manteniendo el caudal.

A lo largo del experimento el eluyente es colectado en fracciones de 3 ml aproximadamente, y en todas ellas se mide el índice de refracción, n , mediante un refractómetro portátil y la emisión de fluorescencia molecular, I_f . Mediante el primer análisis se realiza el seguimiento de la salinidad (trazador ideal) y con el segundo se detectan los NT. A partir de los datos colectados se construyen las curvas de recuperación, donde se representa la señal relativa (relación entre el valor de n ó I_f previo a la inyección, y luego del paso por el *plug*) vs el volumen poral inyectado (volumen inyectado respecto al volumen poral de la muestra, V/V_p).

2.7 Referencias

-
- 1 C.J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Primera edición. ISBN-13: 978-0121349707.
 - 2 W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* 26,1, **1968**, 62-69.
 - 3 A. Calvo, M. Joselevich, G.J.A.A. Soler-Illia, F.J. Williams. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 121, 67–72.
 - 4 A. Calvo. *Films delgados mesoporosos híbridos conteniendo el grupo amino: una plataforma para el diseño y producción de membranas permeoselectivas*. Tesis doctoral. **2010**. CNEA-UNSAM.
 - 5 I. A. Rahman, M. Jafarzadeh, C. CS. Sipaut. *Ceramics International*, **2008**, 35, 1883–1888.
 - 6 A. Imhof, M. Megens, J. J. Engelberts, D.T.N. de Lang, R. Sprik, W. L. Vos. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103 (9), 1408–1415.
 - 7 A. van Blaaderen, A. Vrij. *Langmuir*. **1992**, 8, 2921-2931.
 - 8 Z.G. Estephan, J.A. Jaber, J.B. Schlenoff. *Langmuir*. **2010**, 26 (22), 16884–16889.
 - 9 T. von Werne, T.E. Patten. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7497-7505.
 - 10 Benjamin Chu and Tianbo Liu. *Journal of Nanoparticle Research*, **2000**, 29–41.
 - 11 A. Craievich. *Small-Angle X-ray Scattering by Nanostructured Materials*. Institute of Physics, University of São Paulo.
 - 12 R. Pecora. *Dynamic Light Scattering. Applications of Photon Correlation Spectroscopy*. Stanford University Stanford, California. **1985**.
 - 13 Brian R. Pauw, Jan Skov Pedersen, Samuel Tardif, Masaki Takata, and Bo B. Iversen. *Journal of Applied Crystallography*, **2013**, 46, 365-371.
 - 14 Christopher M. Hoo, Natasha Starostin, Paul West, Martha L. McCartney. *J Nanopart Res*, **2008**, 10,89–96.
 - 15 X. Wang, Y. H. Tseng, C. C. J. Chan, S. Cheng, J. Catal. **2005**, 233, 266.

-
- 16 John F. Watts. John Wolstenholme. *An introduction to surface analysis by XPS and AES*, Wiley and Sons, Chichester, **2003**.
- 17 A. Calvo, P.C. Angelomé, V.M. Sánchez, D.A. Scherlis, F.J. Williams, G.J.A.A. Soler-Illia. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4661–4668.
- 18 J.P. Pino Pinto. *Incorporación de un fotosensibilizador porfirínico en una matriz biopolimérica para su posible uso en terapia fotodinámica*. Tesis doctoral. Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias. **2013**
- 19 J.R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Third Edition. University of Maryland School of Medicine Baltimore, Maryland, USA. **2006**
- 20 E. San Roman, M.C. Gonzalez, Analysis of spectrally resolved kinetic data and time-resolved spectra by bilinear regression, *J. Phys. Chem.* 93, **1989**, 3532–3536.
- 21 N. Klonis, A.H. A. Clayton, E.W. Voss Jr. And W.H. Sawyer. *J. Photochem. Photobiol.* 67, 5, **1998**, 500-510.
- 22 R. Sjöback, J. Nygren, M. Kubista, “Absorption and fluorescence properties of fluorescein”, *Spectrochimica Acta Part A*, 51, **1995**, L7-L21
- 23 A.E. Peksa, Karl-Heinz A.A Wolf, Pacelli L.J. Zitha. *Marine and Petroleum Geology*. 67, **2015**, 701-719.
- 24 T. Zhang, M. Murphy, H. Yu, H.G. Bagaria, K.Y. Yoon, B.M. Nielson, S.L. Bryant. *Society of Petroleum Engineers*. **2013**, SPE–166346–MS.
- 25 B. Najafiazar, J. Yang, C.R. Simon, F. Karimov, O. Torsæter, T. Holt. *Society of Petroleum Engineers*. **2016**, SPE-180064-MS.
- 26 M.Y. Kanj, J.J. Funk, Z. Al-Yousif. *Society of Petroleum Engineers*. **2009**, SPE-126161-MS.
- 27 P.E. Rodriguez, M. Roberts, H. Yu, C. Huh, S.L. Bryant. *Society of Petroleum Engineers*, **2009**, SPE-124418-MS.

Capítulo 3

Desarrollo del núcleo del Nanotrazador (Primera etapa)



En este capítulo se discuten los resultados correspondientes a la primera etapa del diseño de los Nanotrazadores: desarrollo del núcleo. En primer lugar, se optimizó el tamaño del núcleo a partir de NP de sílice puras. Luego se incrementó el desafío incorporando la función amino. Se exponen las caracterizaciones efectuadas sobre los productos obtenidos en cada ruta experimental, a partir de las técnicas de SEM, SAXS, DLS, DRIFTS y XPS. Finalmente, a partir de los resultados obtenidos, se establecen las condiciones adecuadas para la síntesis del núcleo en esta primera fase.



Nomenclatura empleada en este capítulo

NP: nanopartículas

NT: nanotrazador, NP con recubrimiento polimérico

EOR: recuperación mejorada de crudo (del inglés, *Enhanced Oil Recovery*)

TEOS: tetraetoxisilano

APTES: 3-aminopropil trietoxisilano

Plug: muestra de roca cilíndrica, de dimensiones específicas, empleada en los ensayos de flujo

Rh: relación de hidrólisis, $[H_2O]/[TEOS]$

SEM: Microscopia Electrónica de Barrido

SAXS: Dispersión de Rayos X a bajos ángulos

DLS: Dispersión Dinámica de Luz

DRIFTS: Espectroscopia IR de Reflectancia Difusa

XPS: Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

3.1 Introducción

Las nanopartículas (NP) de sílice son un material ampliamente utilizado en diversas áreas como la biotecnología, medicina, industria de materiales, etc.^{1,2,3} Estas poseen características que las hacen promisorias, donde se destacan su baja citotoxicidad, fácil obtención, versatilidad en cuanto a procesos de funcionalización y bajo costo. Dichas NP son empleadas para el desarrollo de productos con funciones específicas, como el transporte de fármacos y biosensado,^{4,5} recubrimientos para la protección de superficies,⁶ sensores ópticos y electrónicos.⁷

Particularmente, en la industria del gas y petróleo la utilización de material nanoparticulado en los fluidos de inyección permite modificar las propiedades reológicas de los mismos. Dependiendo de la funcionalización superficial que posean las NP se puede mejorar el efecto y estabilidad de los surfactantes empleados en las operaciones de recuperación exaltada o EOR. Con este objetivo, se han reportado numerosos trabajos donde se emplean NP de sílice como sustratos para el crecimiento de recubrimientos específicos según el propósito buscado. Munshi et al. han estudiado las NP de sílice recubiertas con óxido de indio con el objetivo de modificar la tensión interfacial entre el surfactante y la fase oleosa.⁸ Por otro lado, el recubrimiento de las partículas con polietilenglicol (PEG) o ácido sulfónico proporciona un producto adecuado para el estudio de la estabilidad coloidal en aguas sintéticas con elevada salinidad.⁹ El uso de suspensiones de partículas en la nano escala ofrece ciertas ventajas. Por ejemplo, puede inducirse un incremento en la estabilidad frente a la sedimentación debido a que las fuerzas superficiales (predominantes en la escala nanométrica) pueden contrabalancear fácilmente las fuerzas de gravedad. Adicionalmente, las propiedades térmicas, de compresión y reológicas (dependientes del tamaño y forma de la NP) pueden ajustarse en su producción. Por tales razones las suspensiones de NP son generalmente, más convenientes y eficientes para aplicaciones EOR respecto a aquellas de fluidos convencionales.¹⁰ Asimismo, las NP de sílice representan un material muy versátil para llevar a cabo la incorporación de diversas funciones químicas, como por ejemplo grupos orgánicos específicos,¹¹ moléculas fluorescentes,¹² recubrimientos superficiales.¹³ Tales modificaciones, generalmente, implican numerosas etapas de síntesis.

Debido a las propiedades previamente mencionadas, y a los extensos trabajos reportados con su uso, la sílice nanoparticulada fue el material escogido para la síntesis del núcleo de los NT en este desarrollo. Pueden seguirse distintas rutas experimentales para su obtención, dependiendo de las cualidades buscadas en el producto final, pero la más utilizada se basa en el método sol-gel.¹⁴

El método sol-gel es una herramienta de síntesis que permite la obtención de una gran variedad de productos: polvos, fibras, nanopartículas, films, aerogeles, xerogeles (figura 3.1),¹⁵ a partir de precursores moleculares, por lo que se denominan métodos *bottom-up*.¹⁶ Partiendo de la solución de precursores químicos adecuados, y controlando los diversos factores que intervienen en el proceso, se puede direccionar la ruta de síntesis hacia el producto deseado.

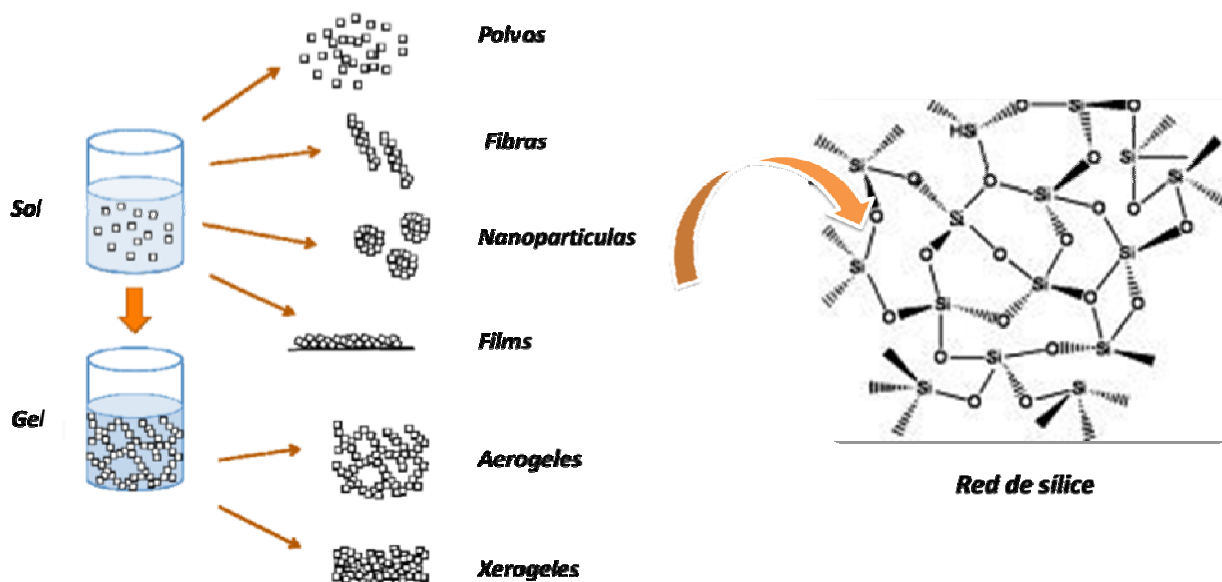
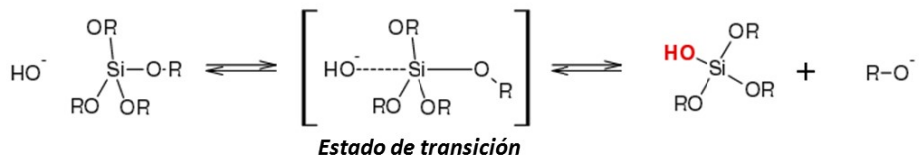


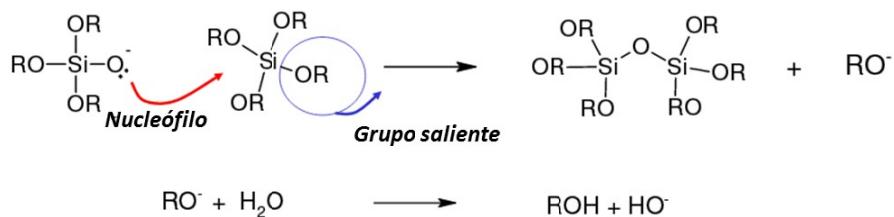
Figura 3.1: diversos productos a base de sílice obtenidos mediante el proceso sol-gel.

El mecanismo de reacción en un proceso de sol-gel es análogo a una polimerización orgánica: los alcóxidos, precursores del óxido de sílice, representarían el rol de "monómeros". Dichos monómeros, mediante una sucesión de reacciones, polimerizan para crecer el "polímero inorgánico o híbrido", representado por la red de sílice obtenida. El mecanismo de síntesis sigue una secuencia de reacciones de hidrólisis y condensación, figura 3.2.

Reacción de hidrólisis



Reacción de condensación



R = -OEt / -(CH₂)₃NH₂, dependiendo del alcóxido de partida

Figura 3.2: reacción de hidrólisis y condensación, mecanismo

o general.

La etapa de hidrólisis consiste en el reemplazo de los grupos etoxi (-OR) del alcóxido por grupos oxidrilos (-OH). En presencia de catálisis básica éstos últimos se desprotonan, y mediante un ataque nucleofílico a otra molécula de alcóxido se producen los puentes oxo (mediados por oxígeno) entre ambas unidades y comienza a crecer la red de óxido (figura 3.2). El control sobre la cinética de cada etapa determinará las cualidades del producto final. Tal control no es trivial, dado que dependerá del tipo de alcóxido empleado, la temperatura, el solvente, etc.

Los alcóxidos más ampliamente utilizados en estos procesos son: Tetraetil ortosilicato, TEOS, y 3-aminopropil trietoxisilano, APTES. El primero posee cuatro cadenas etoxi enlazadas al Si central y en el segundo una de ellas es reemplazada por una cadena amino propil. Dependiendo de si desea obtener una matriz inorgánica, solo de sílice, o una matriz híbrida inorgánica-orgánica, se emplea solo uno de ellos o la combinación de ambos. En la figura 3.3 se presenta la estructura molecular de cada alcóxido.

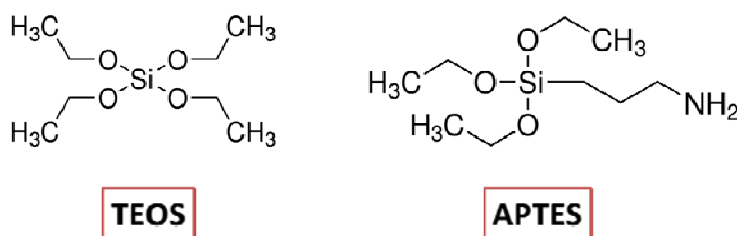


Figura 3.3: estructura molecular de los alcóxidos, TEOS y APTES.

Stöber¹⁷ fue quien sentó las bases para la obtención de NP de sílice a partir del método sol-gel, empleando condiciones experimentales moderadas: temperatura ambiente, etanol (EtOH) como solvente, amoníaco (NH₄OH) como catalizador y TEOS como precursor de la sílice. La principal limitación de dicha ruta radica en el control de la dispersión de tamaños cuando se trabaja con diámetros de partícula inferiores a los 200 nm. Por ello, en los últimos años se han publicado diversos trabajos donde se persigue la superación de tal limitación mediante diversas estrategias de síntesis. Arriagada et al., han reportado la obtención de NP de sílice con diámetro del orden de los 60 nm y elevada monodispersidad a partir del uso de micro-emulsiones como moldes.¹⁸ Asimismo, Santra, ha empleado la misma estrategia de síntesis para el diseño de NP de sílice fluorescentes para estudios de monitoreo de células cancerosas.¹⁹ Por otro lado, Hartlen et al., han obtenido NP de sílice con diámetros entre 15 y 200 nm, elevadamente mono dispersas, empleando el método del “recrecimiento” a partir de núcleos “semilla”.²⁰

Por lo tanto, para lograr la reducción del tamaño de partícula es necesario el empleo de surfactantes o el desarrollo de varias etapas de crecimiento. Tales alternativas incrementan de manera considerable el costo y tiempo del proceso de síntesis. Por lo tanto, el primer desafío

que se debe superar en el desarrollo de los NT es la obtención de NP de tamaño cercano a los 100 nm y mono dispersas, sin incrementar los costos de producción.

El primer objetivo del presente capítulo es la obtención de NP de sílice con un diámetro cercano a los 100 nm y dispersión controlada, a partir de una sola etapa de síntesis y sin el empleo de moldes. Limitar el diámetro de NP alrededor de los 100 nm es fundamental para asegurar que el producto desarrollado sea capaz de migrar a través de la roca reservorio, caracterizada por una amplia distribución de tamaños de poro y gargantas porales. (ver capítulo 1). Así mismo, se debe considerar que a lo largo del proceso experimental que implica el desarrollo del producto final, se incorporarán diversas funciones químicas que podrían incrementar el diámetro de las partículas.

El segundo objetivo, es la incorporación de grupos amino al núcleo de sílice controlando su distribución en la NP. Se buscó que los mismos se incorporen tanto en el interior como en la superficie de manera de poder enlazar y encapsular la sonda fluorescente como así también crecer el recubrimiento polimérico externo.

Existen dos rutas principales que permiten incorporar funciones orgánicas en una matriz inorgánica: co-condensación²¹ (ruta de un solo paso) y *post-grafting*²² (ruta que comprende al menos dos pasos de síntesis). En el primer caso, se parte de una mezcla de alcóxidos, TEOS y APTES, lo que permite generar una matriz híbrida donde la funcionalización se da tanto en la superficie como en el interior de la partícula. El segundo método implica dos etapas de síntesis, primero se obtiene el núcleo de sílice y posteriormente se modifica su superficie de manera covalente con los grupos orgánicos. Adicionalmente, se requieren condiciones experimentales más agresivas como el empleo de tolueno, dado que se utiliza un medio anhidro, a elevadas temperaturas, entre otros, para lograr la activación de la superficie de la sílice.^{23, 24} Mediante esta ruta no es posible la incorporación de la función orgánica en el interior de la partícula.

En función del objetivo perseguido la funcionalización del núcleo del NT con grupos amino se eligió la ruta de co-condensación, a partir de la modificación del protocolo establecido por Stöber.¹⁷

3.2 Resultados

3.2.1 Síntesis del núcleo del NT

El primer paso en el desarrollo de los núcleos de los NT consistió en optimizar la ruta de síntesis para obtener NP de diámetro cercano a los 100 nm con polidispersidad reducida. Por lo cual se comenzó estudiando las NP más simples, de sílice pura, para lograr optimizar el tamaño, previo a la funcionalización, y así disponer de un número menor de variables a controlar.

Se llevaron a cabo cinco protocolos de síntesis (descritos en la sección 2.2.1).

Protocolo 1: corresponde a la ruta clásica de Stöber.

Protocolo 2: se redujo la relación de hidrólisis ($R_h = [H_2O] / [TEOS]$) manteniendo el tiempo de reacción establecido en la ruta clásica, 2 h.

Protocolos 3 y 4: se varió el tiempo de reacción manteniendo la relación de hidrólisis empleada en el protocolo 2. Se ensayaron tres tiempos: 2 h, 45 min y 9 min.

Protocolo 5: se redujo la concentración de catalizador, manteniendo un tiempo de reacción de 45 min.

Para estudiar la morfología y tamaño de las NP de sílice desarrolladas, los productos de síntesis se caracterizaron mediante la técnica SEM. En la figura 3.4 se muestran las imágenes obtenidas para cada uno de los protocolos.

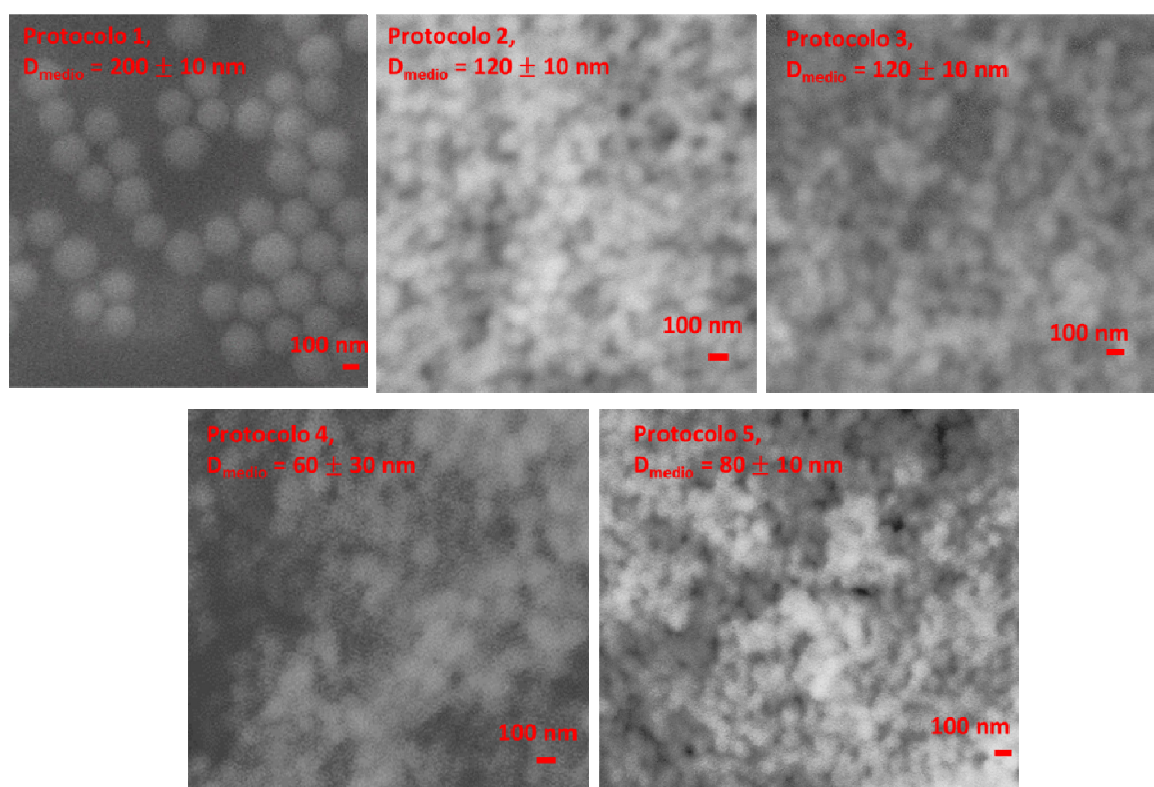


Figura 3.4: imágenes de microscopía SEM de los productos de síntesis de los protocolos 1, 2, 3, 4 y 5.

En las imágenes obtenidas por microscopía SEM, figura 3.4, se observa que, mediante todos los protocolos de síntesis seguidos, se obtuvieron partículas con morfología esférica. La pérdida de enfoque en las últimas dos imágenes (productos de protocolos 4 y 5) se debió a que el diámetro de las NP se hallaba próximo al límite de resolución del microscopio. De todos modos, resulta notable la reducción en el diámetro de la partícula, a medida que se avanza a lo

largo de las imágenes desde el protocolo 1 (aproximadamente 200 nm) al protocolo 5 (aproximadamente 80 nm). Los valores de diámetro medio fueron obtenidos a partir del análisis de las imágenes mediante el software Image J.

Como se mencionó previamente siguiendo la ruta clásica de Stöber (protocolo 1), no fue posible alcanzar el tamaño de partícula deseado. A partir de la reducción de la relación de hidrólisis ($R_h = [H_2O] / [TEOS]$), manteniendo el tiempo de reacción, se logró una considerable reducción del diámetro a un valor medio de 120 nm.

El resultado obtenido se puede explicar considerando que la concentración de agua presente en el sistema influye de manera directa en la velocidad a la cual el precursor se hidroliza. En esta etapa, los grupos etoxi son reemplazados por grupos hidroxilos.²⁴ A medida que aumenta el grado de sustitución en la molécula de alcóxido, se incrementa la probabilidad de que ésta condense con otra molécula total o parcialmente hidrolizada por medio de puentes oxo (mediados por oxígeno), generando así los primeros oligómeros. Cuando estos últimos alcanzan cierto grado de condensación adquieren la estabilidad coloidal necesaria para formar los núcleos de crecimiento. Sobre dichos núcleos condensan las subsecuentes moléculas de precursor hidrolizadas,²⁵ hasta alcanzar el diámetro de la NP final. En la figura 3.5 se esquematiza dicho proceso.²⁶

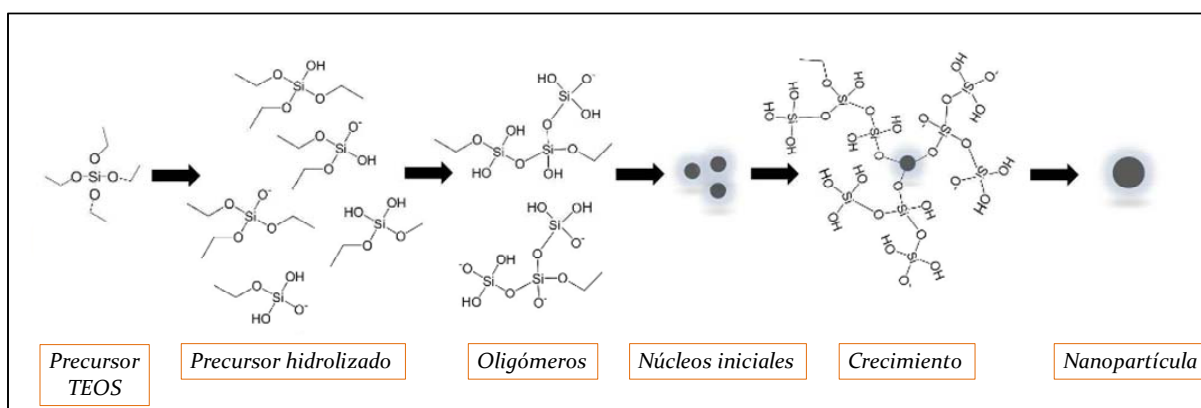


Figura 3.5: esquema del proceso de crecimiento de la NP de sílice a partir de la hidrólisis del alcóxido.

Si la cantidad de agua en el medio de reacción es muy elevada, la hidrólisis inicial ocurrirá de manera vigorosa evitando el desarrollo de varios puntos de crecimiento, lo que resulta en la formación de pocos núcleos muy condensados y en consecuencia de mayor diámetro. Al reducir la relación de hidrólisis, se logró tener un control mayor sobre la cinética de la primera etapa del proceso, permitiendo la reducción del diámetro final de la partícula.

Respecto a los tiempos de reacción, al comparar los resultados obtenidos entre los protocolos 2 y 3 (2 h y 45 min de reacción) no se observa diferencia en los valores de tamaño de partícula,

120 nm en ambos casos. En base a ello, se concluye que, bajo las nuevas condiciones experimentales, la síntesis se completa luego de los 45 min de reacción.

A partir del protocolo 4, donde se ensayó un tiempo de reacción de 9 min, si bien el tamaño final de partícula fue menor, 60 nm, la dispersión de tamaños fue mayor. Adicionalmente, se observó que la opalescencia de la dispersión de NP aumentaba a medida que transcurría el tiempo, lo cual fue indicativo de que la reacción aún no se había completado. En consecuencia, se estableció como tiempo óptimo de reacción 45 min.

Finalmente, manteniendo la relación de hidrólisis y el tiempo de reacción óptimo, se redujo la concentración de catalizador (NH_4OH) empleada (protocolo 5). De esta manera, se logró obtener un diámetro para las nanopartículas dentro del rango deseado (inferior a 100 nm) y con control de la dispersión. Al igual que el agua, el catalizador cumple un rol fundamental en el control cinético de las primeras etapas del proceso sol – gel. De todos modos, no resulta trivial determinar el efecto generado al variar su concentración, en la bibliografía pueden hallarse resultados contradictorios.²¹ Esto se debe a que en los procesos sol-gel no basta con considerar cada variable por separado para analizar su impacto, sino que es necesario considerar la totalidad del sistema. Si bien es un método de síntesis relativamente sencillo, establecer las condiciones experimentales iniciales conlleva un estudio riguroso del medio de reacción empleado.

A partir de las modificaciones efectuadas sobre la ruta clásica de Stöber, se alcanzaron las condiciones óptimas de síntesis mediante el protocolo 5, pudiendo obtener NP de sílice con un diámetro promedio de 80 nm y una dispersión controlada de tamaños (± 10 nm). En la figura 3.6 se presenta un esquema que resume los resultados previamente descriptos.

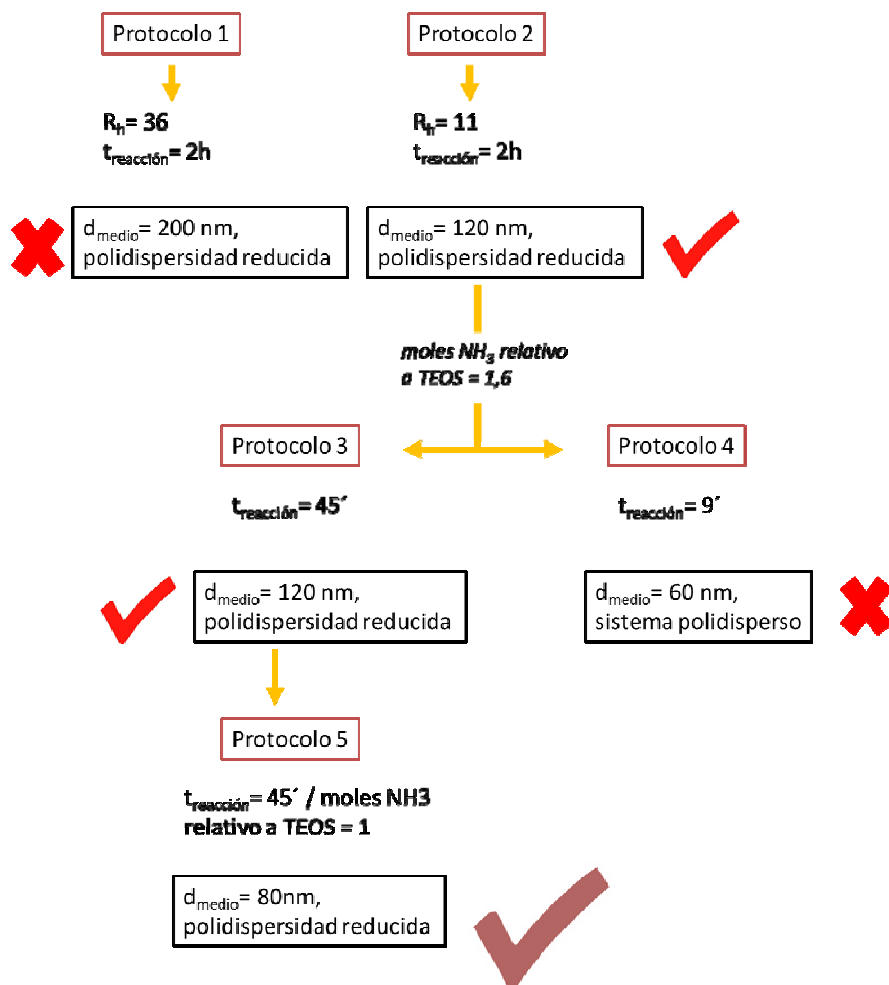


Figura 3.6: esquema con los resultados obtenidos mediante los protocolos 1, 2, 3, 4 y 5 para la síntesis de NP de sílice.

3.2.2 Incorporación de grupos amino

El objetivo de esta etapa consistió en incorporar los grupos amino en las NP de sílice, tanto en el interior como en la superficie de estas, evitando alterar de manera significativa el tamaño de las partículas. Para ello se exploraron dos protocolos de síntesis (A y B), en los cuales se incorporó el alcóxido portador del grupo amino, APTES, en distintas instancias de la síntesis (ver detalles en la sección 2.2.2). Siguiendo la ruta de co-condensación²¹ (un solo paso de síntesis) el APTES se adicionó en una proporción relativa a TEOS del 5%.

Cuando se mezclan dos alcóxidos con distintas velocidades de hidrólisis ($K_h(\text{APTES}) = 1.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; $K_h(\text{TEOS}) = 6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)²⁷ el crecimiento de la red de óxido deja de ser homogénea. Adicionalmente, el APTES constituye un caso particular, dado que en condiciones básicas forma quelatos de cinco o seis miembros en forma de anillo, que inhiben la condensación.²⁸ Sumado a estas características, se debe considerar que la molécula de APTES no es simétrica, a raíz de la sustitución de un grupo etoxi por un grupo propil amino. Esto no constituye un detalle menor, dado que tendrá influencia en la estructura de la red de óxido formada. En consecuencia, se lo incorpora a la síntesis en la menor proporción posible, de manera de

generar la mínima perturbación en la red de óxido. Se encuentra reportado en la bibliografía que a mayor relación APTES/TEOS, mayor es la dispersión de tamaño de las partículas obtenidas.²⁹

La morfología, tamaño y distribución de los productos obtenidos mediante ambos protocolos de síntesis (A y B) se estudió a partir de la caracterización de estos por las técnicas SEM y SAXS. En la figura 3.7 se presentan las imágenes de microscopia y los histogramas de distribución de tamaños obtenidos en cada caso.

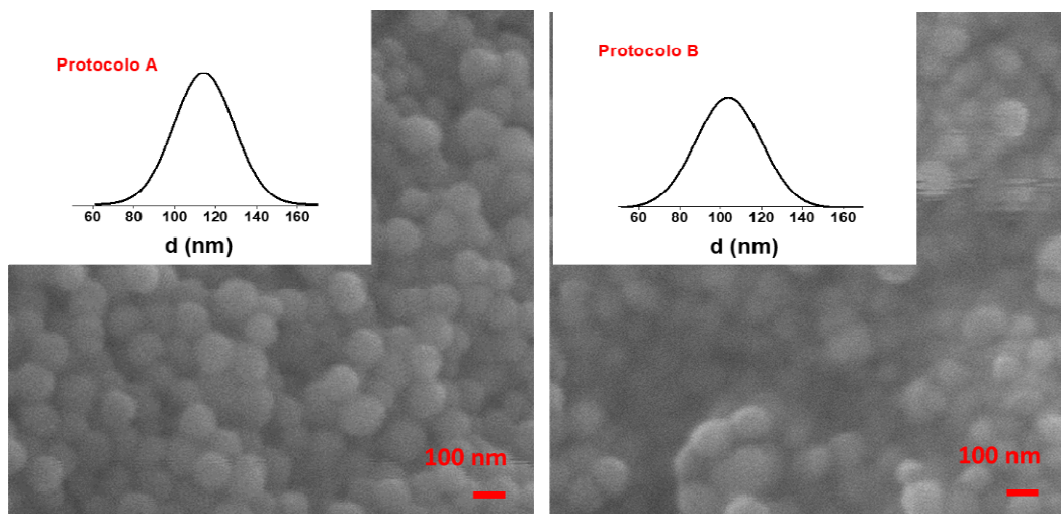


Figura 3.7: imágenes de microscopía SEM e histograma de distribución de tamaños obtenido por SAXS correspondientes a las NP funcionalizadas con grupos amino: Protocolo A (izq.) y Protocolo B (der.).

Como se puede observar en las imágenes de microscopia SEM (figura 3.7), mediante ambos protocolos de síntesis (A y B) se obtuvieron NP con morfología esférica, con muy baja dispersión de tamaños y ausencia de fases segregadas. En los dos casos, el diámetro medio de los productos fue cercano a los 100 nm. A partir de los histogramas de distribución de tamaños obtenidos por SAXS, se evidencia un ligero sesgo en la curva según la ruta de síntesis seguida. Así, en el protocolo B se consigue un mayor control sobre la dispersión del sistema. La ligera diferencia observada en la dispersión de tamaños puede atribuirse a la homogeneidad del sistema molecular de partida. Mediante la ruta establecida en el protocolo A, los alcóxidos se añaden últimos, en un medio que contiene todo lo necesario para iniciar la reacción: agua y catalizador. Por otro lado, mediante el protocolo B, primero se incorpora el solvente, EtOH, y en segundo lugar los alcóxidos. Dado que dichos alcóxidos presentan elevada solubilidad en medio etanoico, se logra homogenizar el sistema previo al agregado del resto de los reactivos, amoníaco y agua. De esta manera, la primera etapa de la síntesis ocurre de forma más controlada, la formación de núcleos es más uniforme y en consecuencia, se obtienen partículas con menor dispersión de tamaños.

Con el objetivo de confirmar la incorporación del grupo amino en las NP se procedió con la caracterización química de las mismas. Para ello, se analizaron ambos productos de síntesis

mediante la técnica DRIFTS, siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2 para el estudio de la especiación amino / amonio. En la figura 3.8 se presentan los espectros obtenidos para cada tipo de partícula a dos valores de pH.

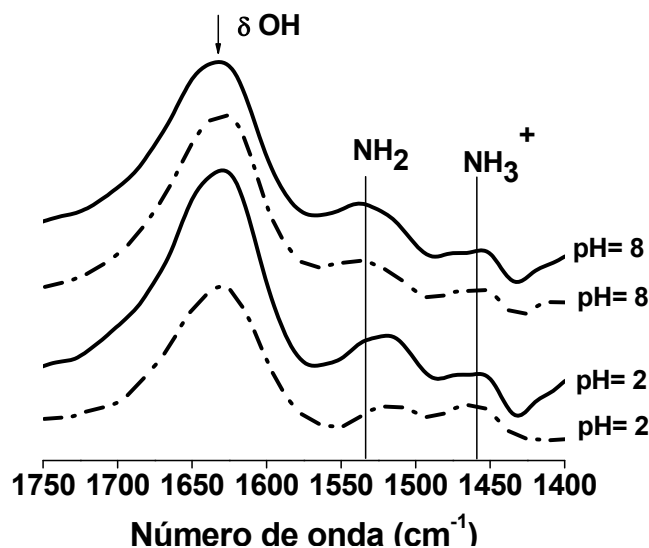


Figura 3.8: espectros DRIFTS obtenidos para cada protocolo, A (superior) y B (inferior) a pH = 2 y pH = 8.

En los espectros obtenidos a partir de la caracterización de los productos de síntesis por la técnica DRIFTS (figura 3.8) se pueden identificar las señales características del grupo amino³⁰ en su forma protonada y neutra a 1460 y 1530 cm^{-1} , respectivamente.^{31,32} A partir de dicho resultado, no sólo se confirma la incorporación de tales grupos a las NP de sílice, sino que además, debido al desplazamiento de señales observado en función del pH, se concluye que una fracción de estos se halla accesible al medio.

Para llevar a cabo la cuantificación de grupos amino accesibles, se caracterizaron las muestras mediante la técnica de XPS. Si bien ésta es una técnica de análisis superficial, dada la baja densidad esperada para la sílice, la profundidad de estudio es de alrededor de 10 nm, según A. Calvo, et al.2008.¹⁵ Considerando el diámetro medio de las NP en aproximadamente 100 nm, se estaría analizando mediante esta técnica el 50% de la totalidad del volumen de las mismas.

Siguiendo el protocolo detallado en el capítulo 2, se caracterizaron las muestras dispersadas a pH = 2 y pH = 8. En la figura 3.9 se presentan espectros representativos correspondientes al nivel electrónico N1s obtenidos para cada protocolo a cada valor de pH.

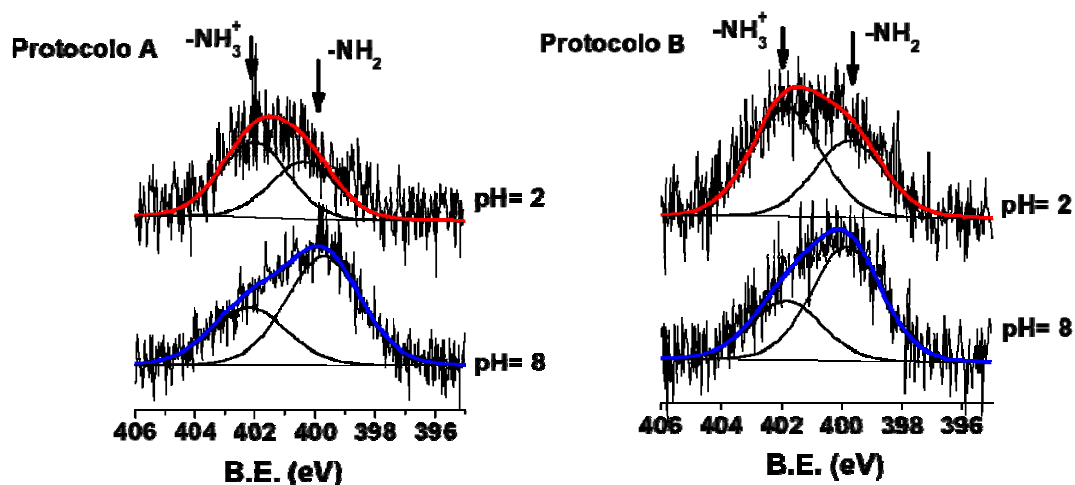


Figura 3.9: espectros XPS representativos correspondientes al nivel N1s obtenidos para cada protocolo a pH = 2 y pH = 8.

Las áreas bajo las curvas en los espectros XPS, correspondientes al nivel electrónico N1s presentados en la figura 3.9, pueden descomponerse en dos contribuciones: una a mayor y otra a menor energía de enlace. La primera se atribuye al grupo amonio $-\text{NH}_3^+$ ($\approx 401\text{eV}$), y la segunda al amino $-\text{NH}_2$ ($\approx 399\text{eV}$).^{33, 34, 35, 36} El área correspondiente a cada señal varía en función del pH, hecho que indica que al menos una fracción de los grupos funcionales se encuentra accesible al medio. Resultado similar al obtenido tras la caracterización de las muestras por DRIFTS en las mismas condiciones experimentales.

A partir de la relación de áreas, bajo la curva de los espectros, obtenida mediante la deconvolución de las señales características (capítulo 2), fue posible calcular la relación entre $-\text{NH}_3^+$ ($n_{\text{NH}_3^+}$) y el contenido total de amino ($n_t = n_{\text{NH}_3^+} + n_{\text{NH}_2}$) a ambos valores de pH. Utilizando la ecuación 2.1 se calculó el % de amino accesible. En la tabla 3.1 se presentan los resultados obtenidos.

Síntesis	$-\text{NH}_3^+ / n_t$	%Amino accesible
A, pH=2	0.68	35%
A, pH=8	0.33	
B, pH=2	0.52	11%
B, pH=8	0.41	

Tabla 3.1: resultados obtenidos en el cálculo del porcentaje de amino accesible en cada protocolo a pH = 2 y pH = 8, a partir de la ec. 2.1.

En base a los resultados mostrados en la tabla 3.1, se concluye que la distribución del grupo amino en las NP depende del protocolo desarrollado. Como fue discutido anteriormente, los alcóxidos empleados (TEOS + APTES) poseen velocidades de hidrólisis y condensación diferentes. En consecuencia, dependiendo de cómo se dé el agregado de reactivos al sistema de reacción, la disposición de los grupos funcionales será diferente. El alcóxido que presenta una cinética más lenta, APTES, una vez hidrolizado condensará sobre los núcleos generados a partir de la condensación de moléculas de TEOS hidrolizadas.^{37,38} En la ruta de síntesis correspondiente al protocolo A, ambos precursores se incorporan a la síntesis en último lugar. Bajo estas condiciones, el TEOS se hidroliza primero y es muy probable que una mayor fracción de grupos amino quede en la superficie de la partícula o cercana a ella. En cambio, cuando los alcóxidos se incorporan junto al solvente, protocolo B, la adición del catalizador, que contiene un porcentaje considerable de agua, da inicio a la hidrólisis que se completará al adicionar la totalidad de dicho reactivo. Al igual que lo establecido a partir de los análisis de las imágenes de microscopia, la homogeneidad del sistema inicial de reacción parece ser el factor clave en el control de las propiedades del producto final.

Po lo tanto, mediante ambos protocolos de síntesis se obtuvieron productos donde el grupo amino se incorporó tanto en el interior como en la superficie de la NP, en un solo paso de síntesis, manteniendo el diámetro final de la partícula por debajo de los 100 nm.

Además, se demostró que, mediante la selección del orden adecuado de agregado de reactivos al medio de reacción, es posible controlar la distribución del grupo amino en la NP.

De este modo, se obtuvieron NP con las características buscadas para esta etapa del desarrollo del núcleo del NT. Debido al mayor porcentaje de grupos amino encapsulados mediante el protocolo B de síntesis, ésta fue la ruta experimental escogida para la llevar a cabo la encapsulación de la sonda fluorescente.

3.3 Conclusiones

En este capítulo se presentaron los desarrollos realizados en las primeras etapas de síntesis de NP con las condiciones buscadas para el núcleo de los NT. En primer lugar, se buscó optimizar las condiciones de síntesis para obtener partículas con un diámetro cercano a los 100 nm y una distribución de tamaños controlada. Para ello se partió del sistema más sencillo: NP de sílice sin funcionalización.

Se demostró que siguiendo la ruta clásica de síntesis establecida por Stöber no es posible la producción de NP del diámetro deseado (figura 3.4). A raíz de ello, se estudió el efecto de diversas variables sobre el tamaño de partícula, a partir de distintos protocolos de síntesis. El estudio realizado permitió concluir que reduciendo la relación de hidrólisis ($R_h = [H_2O] / [TEOS]$), el tiempo de reacción y la concentración de catalizador empleada, respecto a la ruta

clásica de Stöber, se permite obtener NP con un diámetro medio de 80 nm y una distribución de tamaños controlada.

Una vez optimizadas las condiciones de síntesis de las NP de sílice, se avanzó con la funcionalización de estas mediante la incorporación de grupos amino. Grupos necesarios para posteriormente, encapsular la sonda fluorescente en el interior de las partículas y crecer la cobertura polimérica en la superficie. Siguiendo la ruta de co-condensación, en un solo paso de síntesis, se incorporó junto al TEOS el organosilano APTES portador del grupo amino. Dado que ambos precursores poseen distintas velocidades de hidrólisis y condensación, se escogió trabajar con un 5 % de APTES respecto a TEOS, para generar la menor perturbación en el sistema de reacción. Se desarrollaron dos protocolos de síntesis (A y B) en los cuales se varió el orden de agregado de reactivos al medio de reacción. Mediante la caracterización morfológica de los productos obtenidos por medio de las técnicas SEM y SAXS (figura 3.7) se concluyó que la incorporación del organosilano no modifica de manera significativa ni el tamaño ni la distribución de las partículas.

A través de los resultados obtenidos de la caracterización química cualitativa de las NP por la técnica DRIFTS se corroboró la incorporación de los grupos amino a las NP y la parcial accesibilidad de estos al medio, a partir del estudio de la especiación amino/amonio en función del pH.

Finalmente, se efectuó un estudio químico cuantitativo, por medio de la caracterización de los productos de síntesis por la técnica XPS. A partir del análisis de las áreas bajo las curvas obtenidas en los espectros representativos del nivel N1s (figura 3.9) se pudo concluir que la distribución de especies en la matriz de sílice es dependiente del protocolo de síntesis seguido. Esto último se corroboró mediante el cálculo del porcentaje de grupos aminos accesibles, con el cual se obtuvo un valor de 35 % para el Protocolo A y 11 % para el Protocolo B. Tales diferencias fueron atribuidas a la homogeneidad del sistema inicial de reacción.

A partir de la cuidadosa selección de las condiciones experimentales fue posible desarrollar NP con las características deseadas. Logrando el control sobre el diámetro, con un valor cercano a los 100 nm, y la distribución de grupos funcionales, encapsulando la mayor parte de los grupos incorporados.

Dado el mayor porcentaje de grupos amino encapsulados en las NP producidas a partir del protocolo B, dicha ruta experimental fue la seleccionada para continuar con el desarrollo del núcleo del NT e incorporar la sonda fluorescente.

En la figura 3.10 se presenta el esquema de las NP desarrolladas, con las primeras características deseadas para el núcleo del NT. Sobre la misma se muestra la distribución de las especies propuestas en base a los resultados de las diversas caracterizaciones.



Figura 3.10: esquema del núcleo del trazador funcionalizado con grupos amino.

3.4 Referencias

1 B.G. Trewyn, I.I. Slowing, S. Giri, H-T Chen, V.S.-Y. Lin. *Accounts of Chemical Research*. **2007**, 40 (9), 846-853.

2 L. Wang, K. Wang, S. Santra, X. Zhao, L.R. Hilliard, J.E. Smith, Y. Wu, W. Tan, Watching Silica Nanoparticles Glow in the Biological World, *Anal. Chem.* 78, **2006**, 646–654.

-
- 3 Dimitriya Borisova, Helmuth Möhwald, and Dmitry G. Shchukin. *ACS Nano*. **2011**, 5 (3), 1939-1946.
- 4 I.I. Slowing, B.G. Trewyn, V.S. – Y. Lin. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 1225-1236.
- 5 J.F. Chen, H. M. Ding, J.X. Wang, L. Shao. *Biomaterials*. **2004**, 25, 723-727.
- 6 V. Palanivel, D. Zhu, W.J. van Ooij. *Prog. Org. Coat.* **2003**, 47, 384-392.
- 7 A.N. Shipway, E. Katz, I. Willner. *Chem.Phys.Chem.* **2000**, 1, 18-52.
- 8 A. M. Munshi, V. N. Singh, Mukesh Kumar, J. P. Singh. *J. Appl. Phys.* **2008**, 103.
- 9 C. Rodrigues Miranda, L. Stori de Lara, B.C. Tonetto. *Society of Petroleum Engineers*. **2012**, SPE- 157033 – MS.
- 10 T.W. Darsh , D.N. Alex. *Nature*. **2003**, 156-159.
- 11 L. Wang, K. Wang, S. Santra, X. Zhao, L.R. Hilliard, J.E. Smith, Y. Wu, W. Tan. *Anal. Chem.* **2006**, 78, 646–654
- 12 G. Yao, L. Wang, Y. Wu, J. Smith, J. Xu, W. Zhao, E. Lee, W. Tan. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 385, 518–524.
- 13 A. Calvo, M. Joselevich, G.J.A.A. Soler-Illia, F.J. Williams. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 121, 67–72.
- 14 C.J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Primera edición. ISBN-13: 978-0121349707.
- 15 A. Calvo. *Films delgados mesoporosos híbridos conteniendo el grupo amino: una plataforma para el diseño y producción de membranas permeoselectivas*. Tesis de doctorado. UNSAM-CNEA. **2010**.
- 16 M. L. Vera. *Síntesis y caracterización de Nanopartículas de óxidos mixtos SiO₂+TiO₂*. Tesina de grado. UNLP. **2013**.
- ¹⁷ W. Stober, A. Fink. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1968**, 26, 62-69.
- 18 F.J. Arriagada, K. Osseo-Asare. *Colloids Surf., A*. **1999**, 154, 311-326.
- 19 S. Santra, Fluorescent Silica Nanoparticles for Cancer Imaging, in: R.S. Grobmyer, M.B. Moudgil (Eds.), *Cancer Nanotechnol. Methods Protoc.*, Humana Press, Totowa, NJ, 2010: pp. 151–162

-
- 20 K.D. Hartlen, A.P.T. Athanasopoulos, and V. Kitaev. *Langmuir*, 24, **2008**, 1714-1720.
- 21 I.A. Rahman, M. Jafarzadeh, C.S. Sipaut, Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). *Ceramics International*. 35, 5, **2009**, 1883-1888.
- 22 N.H.N. Kamarudin, A.A. Jalil, S. Triwahyono, N.F.M. Salleh, A.H. Karim, R.R. Mukti, B.H. Hameed, A. Ahmad. *Microporous and Mesoporous Materials*. 180, **2013**, 235-241.
- 23 Johann Kecht, Axel Schlossbauer, and Thomas Bein. *Chem. Mater.* 20, **2008**, 7207-7214.
- 24 G.J.A.A. Soler-Illia, P. Innocenzi, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 4478.
- 25 T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Coll. Interf. Sci.* 124, **1988**, 252-261
- 26 C.K. Dixit, S. Bhakta, A. Kumar, S.L. Suib, J.F. Rusling. *Nanoscale*, 8, **2016**, 19662-19667.
- 27 Van Blaaderen, A.; Vrij A. J. *Colloid Interface Sci.* 156, **1993**, 1-18.
- 28 Plueddemann, E. P., "Silane coupling agents". Plenum, New York, **1982**
- 29 F. Branda, B. Silvestri, G. Luciani, A. Costantini. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 209, **2007**, 252-255
- 30 G. Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3rd ed.; J Wiley and Sons: Chichester, 2001.
- 31 X. Wang, Y. H. Tseng, C. C. J. Chan, S. Cheng, *J. Catal.* 2005, 233, 266.
- 32 H. Okabayashi, I. Shimizu, E. Nishio, C.J. O'Connor. *Colloid. Polym. Sci.* **1997**, 275, 744-753.
- 33 I. George, P. Viel, C. Bureau, J. Suski, G. Lecayon. *Surf. Interface Anal.* **1996**, 24, 774.
- 34 S. Kranias, C. Bureau, D. P. Chong, V. Brenner, I. George, P. Viel, G. Lecayon. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 10254.
- 35 M. Datta, H. J. Mathieu, D. Landolt. *Appl. Surf Sci.* **1984**, 18, 299.
- 36 D. M. Thornburg, R. J. Madix. *Surf. Sci.* **1990**, 61, 226.
- 37 L. Wang, W. Tan. *Nano Letters*. **2006**, 6(1), 84-88.
- 38 A. van Blaaderen, A. Vrij. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 156, 1-18.

Capítulo 4

Desarrollo del núcleo del Nanotrazador (segunda etapa)



A lo largo del capítulo se discuten los resultados correspondientes al desarrollo de una ruta experimental que permita incorporar la sonda fluorescente en el interior del núcleo del NT y los grupos amino en su superficie, mediante un solo paso. Se presentan y discuten las diversas caracterizaciones efectuadas sobre los productos de las síntesis realizadas, empleando las técnicas de: SEM, SAXS, DRIFTS, XPS y Luminiscencia molecular. Finalmente, se evalúa la versatilidad de la ruta experimental desarrollada variando la sonda fluorescente incorporada.



Nomenclatura empleada en este capítulo

NP: nanopartículas

NT: nanotrazador

FITC: Isotiocianato de Fluoresceína

TRITC: Isotiocianato de Tetrametil Rodamina

NPF: NP funcionalizadas con FITC

NPR: NP funcionalizadas con TRITC

TEOS: tetraetoxisilano

APTES: 3-aminopropil trietoxisilano

SEM: Microscopia Electrónica de barrido

SAXS: Dispersión de Rayos X a bajos ángulos

DLS: Dispersión Dinámica de Luz

DRIFTS: Espectroscopia IR de Reflectancia Difusa

XPS: Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

4.1 Introducción

Para que un trazador sea viable y rentable, un factor importante a considerar es la técnica analítica mediante la cual será detectado y analizado. Como se mencionó en el capítulo 1, los trazadores comúnmente empleados en la industria del petróleo son de tipo químico¹ o radioactivo, recurriendo para su análisis a técnicas cromatográficas o contadores de centelleo, respectivamente.² Si bien esta clase de trazadores ha sido ampliamente utilizada por décadas, existen ciertas desventajas asociadas. Entre estas se pueden mencionar: los elevados costos de los materiales, el tiempo de muestreo y análisis, la falta de robustez en las condiciones de reservorio como así también los cuidados especiales de seguridad respecto a la manipulación y el descarte de los mismos.^{3,4,5,6} Para superar tales desventajas, se necesita del diseño de un trazador económico, estable, fácil de manipular y ambientalmente seguro. Adicionalmente, se deben considerar métodos de detección que permitan que los ensayos puedan ser accesibles económicamente, rutinarios y con la tecnología que permita que los resultados puedan adquirirse y procesarse en tiempo real.⁷ A raíz de ello se han realizado algunos desarrollos respecto al diseño de Nanotrazadores (NT) fluorescentes cuyo análisis se efectúa mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia molecular.⁸

En los inicios de las pruebas de trazadores en campo se han empleado colorantes fluorescentes como marcadores de flujo de agua o crudo, dependiendo de su estructura química.^{9,10} Si bien éstos pueden ser detectados en el orden de las partes por billón, una desventaja importante que poseen es su capacidad para adsorberse a la roca.¹¹ Otro factor a considerar, es la estabilidad en la matriz donde serán inyectados, pudiéndose dar la disminución o pérdida de la señal fluorescente por interacción con componentes del medio. Por ello resulta indispensable aislar la molécula emisora del medio circundante y las Nanopartículas (NP) de sílice constituyen la matriz ideal para alcanzar dicha meta.

Las NP de sílice fluorescentes han sido extensamente estudiadas en el área de la bioquímica debido a su uso como sondas para estudios in vivo o in vitro.^{12,13,14,15, 16} En tales materiales, la matriz de sílice actúa como una capa protectora que aísla al fluoróforo del entorno.

En la industria petrolera la aplicación de la nanotecnología se encuentra en expansión, ya sea para pruebas de recuperación asistida^{17,18,19} o para la realización de ensayos con trazadores fluorescentes.^{20,21} En este último caso, se pueden encontrar dos tipos de materiales, aquellos en los cuales la fluorescencia es una característica intrínseca, como es el caso de los *Quantum Dots* (Qdots)⁷ y aquellos donde la fluorescencia es incorporada mediante la funcionalización del material con una molécula emisora.²² Los primeros, son semiconductores de unos pocos nanómetros de diámetro. Su forma y tamaño pueden ser controlados de manera precisa mediante el tiempo, la temperatura y los ligantes empleados en la síntesis.²³ Sin embargo, la gran desventaja que presentan tales materiales radica en que sus propiedades fluorescentes dependen del tamaño, composición y estado de la superficie.²⁴

Por otro lado, se tienen los nanomateriales cuya fluorescencia les es impartida por medio de la funcionalización con moléculas emisoras. En todos ellos, se trata de una matriz de sílice nano particulada que encapsula la sonda fluorescente de interés.^{25,26} Adicionalmente, se reportan

trabajos donde se recurre al dopaje de dichas NP con metales nobles o tierras raras para exaltar la emisión.^{27,28}

De todos modos, es escasa la bibliografía respecto a la aplicación de NP fluorescentes o Qdots en estudios de reservorio frente a la cantidad de trabajos que se encuentran reportados en relación con la aplicación de estos como sensores, por ejemplo, en otras áreas. Ello se debe, probablemente, a que tales NT no pueden tener una aplicación generalizada, es decir, el desarrollo debe hacerse a la medida de la matriz en donde será aplicado. Respecto a eso, uno de los factores a considerar es la emisión de fluorescencia característica del crudo, cuya posición en el espectro electromagnético dependerá de la composición química de este.²⁹ En consecuencia, es fundamental que la señal del trazador pueda ser distinguida de la procedente del crudo. Por ejemplo, si se consideran los Qdots de carbono⁷, estos presentan emisión en la región del espectro visible, así, si la matriz emite en la misma región no podrán resolverse de manera sencilla. Adicionalmente, debe considerarse la naturaleza química del NT y la de la roca reservorio, para evitar pérdidas o retraso debido a la adsorción como resultado de las interacciones fisicoquímicas entre ambos. Por ello, una gran limitación en el desarrollo de NT es la estabilidad de estos en medios con elevada salinidad, condición generalmente hallada en las aguas de reservorio.²⁶

A raíz de lo expuesto, en este trabajo se propuso diseñar un NT fluorescente, específico para las características de los pozos petroleros argentinos. Incorporando la sonda fluorescente adecuada al núcleo del trazador, se obtendrá un producto fácilmente detectable mediante la técnica de espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario, factible de llevarse a cabo en campo.

El objetivo específico del trabajo presentado en este capítulo es el de desarrollar un protocolo de síntesis que permita incorporar la sonda fluorescente en el interior del núcleo del NT y los grupos amino en su superficie, para la posterior síntesis de la cobertura polimérica, en la menor cantidad posible de etapas. Asimismo, se buscó que la ruta experimental fuera versátil en cuanto a la posibilidad de variar la sonda fluorescente usada y así poder disponer de más de un tipo de trazador sin variar el protocolo experimental.

4.2 Elección del fluoróforo

En el capítulo previo se describió el procedimiento experimental para la incorporación de grupos amino al núcleo del NT, mediante el método de co-condensación.³⁰ Tales grupos constituyen el punto de anclaje para la unión de manera covalente de la molécula fluorescente. A raíz de ello, la sonda escogida debe presentar en su estructura molecular algún grupo químico específico que permita el enlace al grupo amino del precursor, APTES. Por ejemplo, el grupo isotiocianato reacciona con las aminas formando un enlace tiourea.³¹

De todos modos, ser capaz de unirse químicamente con el APTES no es el único requisito que debe cumplir el fluoróforo, sino que además su emisión debe poder distinguirse de la emisión propia de la matriz acuosa con crudo.

Como se estableció en el capítulo 2, la matriz donde serán evaluados los NT consiste en una dispersión acuosa de elevada salinidad (21000 ppm aproximadamente) con trazas de crudo, presentando entonces la emisión característica del mismo. En la figura 4.1 se muestra el espectro de emisión, con una excitación de 300 nm, representativo de una matriz formulada a partir de un crudo perteneciente a un pozo de campo maduro modelo del sur argentino.

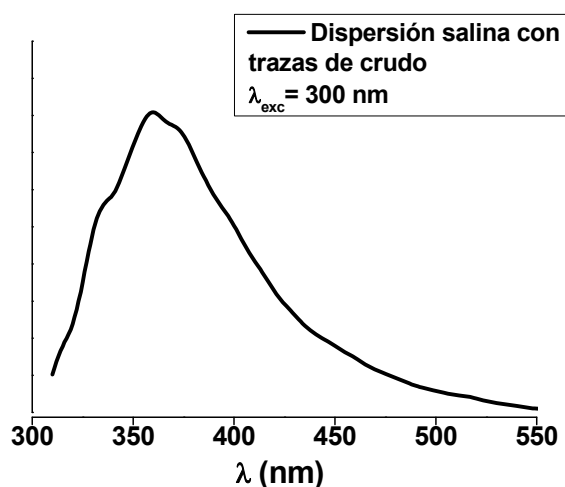


Figura 4.1: espectro de emisión de fluorescencia representativo de la matriz para una excitación de 300 nm, conteniendo trazas de crudo pertenecientes a un pozo de campo maduro modelo del sur argentino.

La matriz acuosa representativa de un pozo de campos maduros presenta un máximo de emisión en los 360 nm (figura 4.1), y una señal que se extiende de manera considerable hasta los 500 nm, cuando es excitada con una longitud de onda de 300 nm.

A raíz de lo expuesto, la sonda fluorescente no sólo debe poseer un grupo isotiocianato para generar el enlace covalente al grupo amino del APTES, sino también presentar una emisión máxima por encima de los 500 nm.

El Isotiocianato de Fluoresceína, FITC, es un colorante de tipo xaneno con una elevada solubilidad en agua, alto rendimiento cuántico y fotoestabilidad adecuada.³² En la figura 4.2 se muestra la estructura molecular del mismo.

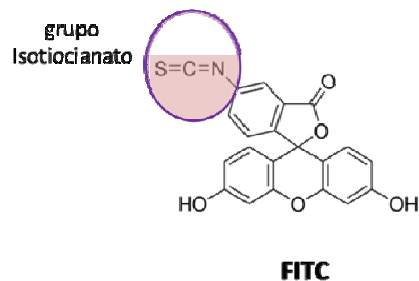


Figura 4.2: estructura molecular del FITC. Grupo isotiocianato recuadrado en violeta.

Como puede observarse en la figura 4.2, el FITC presenta el grupo químico deseado, isotiocianato con lo cual podrá enlazarse satisfactoriamente al precursor, APTES.

Dicho colorante puede presentarse en medio acuoso como forma catiónica, neutra, aniónica o di-aniónica dependiendo del pH.³³ En la figura 4.3 se muestran las especies predominantes según el valor del pH del medio.

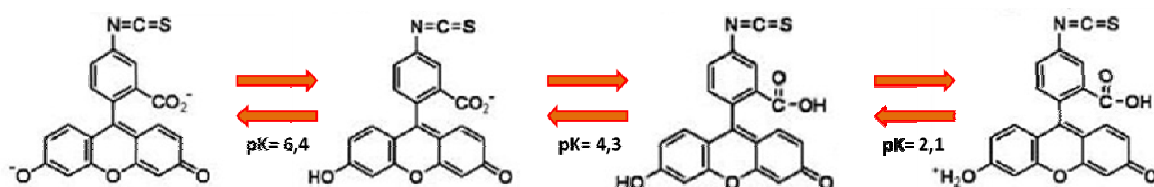


Figura 4.3: equilibrio acido-base del FITC en solución.

A pesar de la especiación que puede sufrir la sonda fluorescente según el pH del medio (figura 4.3), sólo presentan emisión apreciable el anión y di-anión.³⁴ En la figura 4.4 se presenta el espectro de emisión de fluorescencia característico del colorante a pH básico, junto a la emisión de la matriz acuosa con crudo, cuando ambas muestras son excitadas a 490 nm (máximo de excitación del FITC).

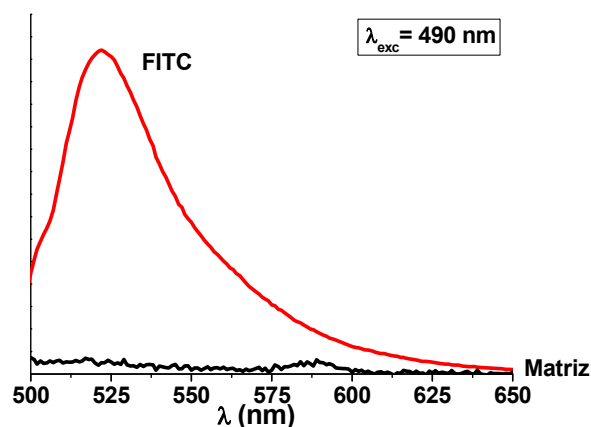


Figura 4.4: espectro de emisión para una excitación a 490 nm: FITC a pH básico en rojo y matriz acuosa con trazas de crudo, en negro.

Como se observa en la figura 4.4, en la región donde la sonda fluorescente presenta su máxima emisión, 520 nm, la matriz no emite. La señal observada alrededor de 600 nm corresponde al scattering Raman.

A partir de lo expuesto y considerando su disponibilidad y costo, el FITC fue la molécula escogida para la funcionalización fluorescente.

4.3 Desarrollo del método de incorporación del fluoróforo

Como se estableció previamente, el objetivo específico de este capítulo consiste en desarrollar un procedimiento experimental que permita la modificación del núcleo del NT incorporando ambas funcionalidades: los grupos amino y la sonda fluorescente, en un solo paso de síntesis.³⁵ Para ello, el fluoróforo debió añadirse al medio de reacción ya enlazado al APTES,³⁶ mediante la formación de un aducto fluorescente entre ambos (figura 4.5).

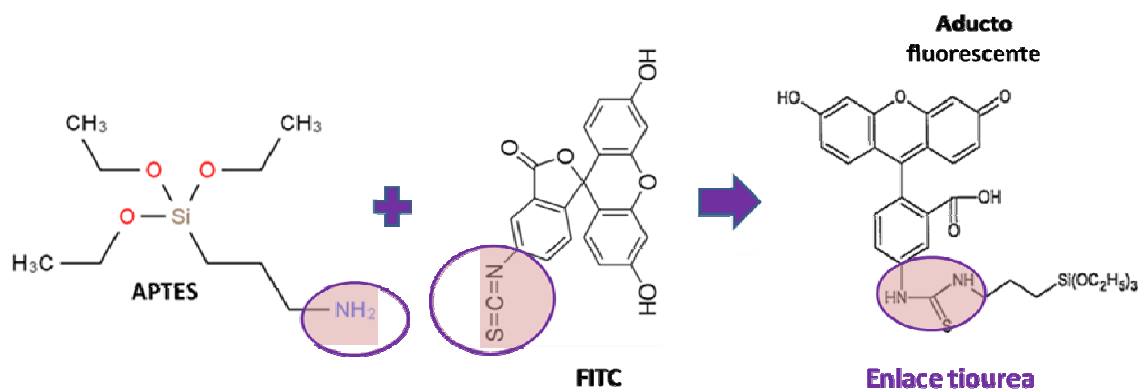


Figura 4.5: reacción de formación del aducto fluorescente formado entre el FITC y el APTES.

En el capítulo 3 fueron descritos dos protocolos experimentales (A y B) para la incorporación de la función amino a la matriz de sílice, la diferencia entre ambos radicó en el orden en el cual los reactivos se incorporaban al medio de reacción. Se concluyó que, mediante el protocolo B solo el 11% de los grupos incorporados eran accesibles al medio, mientras que el 89% restante permanecía ocluido en el interior de la partícula.

En el proceso de incorporación de la sonda fluorescente se buscó que la misma quede aislada del medio. A raíz de ello, la ruta experimental establecida en el protocolo B se escogió para una funcionalización que permitiera alcanzar dicho propósito. Adicionalmente, el orden seguido en dicho protocolo debería resultar compatible con el hecho de que en primera instancia el fluoróforo debía enlazarse al precursor APTES. De todos modos, la elección de la ruta experimental no fue el punto crítico del desarrollo, sino la relación APTES / FITC a emplear en la reacción. En la bibliografía existe una gran variedad de relaciones reportadas, se pueden hallar valores de APTES/FITC desde 9 hasta 300.^{37,38} Dado que el rendimiento de la reacción de derivatización del FITC no es del 100%, se debe usar un exceso considerable de APTES para asegurar el enlace con la mayor cantidad posible de moléculas de fluoróforo. En consecuencia, se eligió trabajar con APTES/FITC = 300.

Una vez escogida la relación de ambos reactivos para la formación del aducto fluorescente (figura 4.5) debió seleccionarse la concentración a emplear de cada uno. En el capítulo previo, se mencionó que, al mezclar alcóxidos con distintas velocidades de hidrólisis el crecimiento de la red de óxido deja de ser homogénea, generando variaciones en el tamaño y dispersión de las partículas. Por ello, se había empleado sólo un 5% de APTES relativo a TEOS para la incorporación del grupo amino al núcleo del NT. Sin embargo, tal proporción resulta insuficiente para enlazar el FITC. Debe tenerse en cuenta que, al generar el aducto fluorescente una proporción de los aminos del APTES quedan comprometidos en el enlace tiourea y quedando inaccesibles para funcionalizar la superficie de las partículas. Esto último no debe descuidarse, ya que a partir de tales grupos crecerá la cobertura polimérica.

Considerando todo lo manifestado, la proporción de APTES empleada fue del 25% relativo a TEOS.

En el capítulo 3 se concluyó que la ruta experimental optimizada para la incorporación del grupo amino consistía en una síntesis de 45 minutos y una etapa de lavado de tres redisoluciones en EtOH absoluto. Tales condiciones no resultaron convenientes para la incorporación del FITC. El exceso de precursor empleado incrementa la concentración de alcóxidos en el medio de reacción, con lo cual se necesita un tiempo mayor de síntesis como así también etapas adicionales de lavados para eliminar el excedente sin reaccionar. A raíz de ello, se llevaron a cabo diversos ensayos, en los que se probaron varias estrategias para eliminar de la suspensión de partículas el exceso de precursor y el fluoróforo sin enlazar. En la figura 4.6 se presenta un esquema que resume los ensayos realizados.

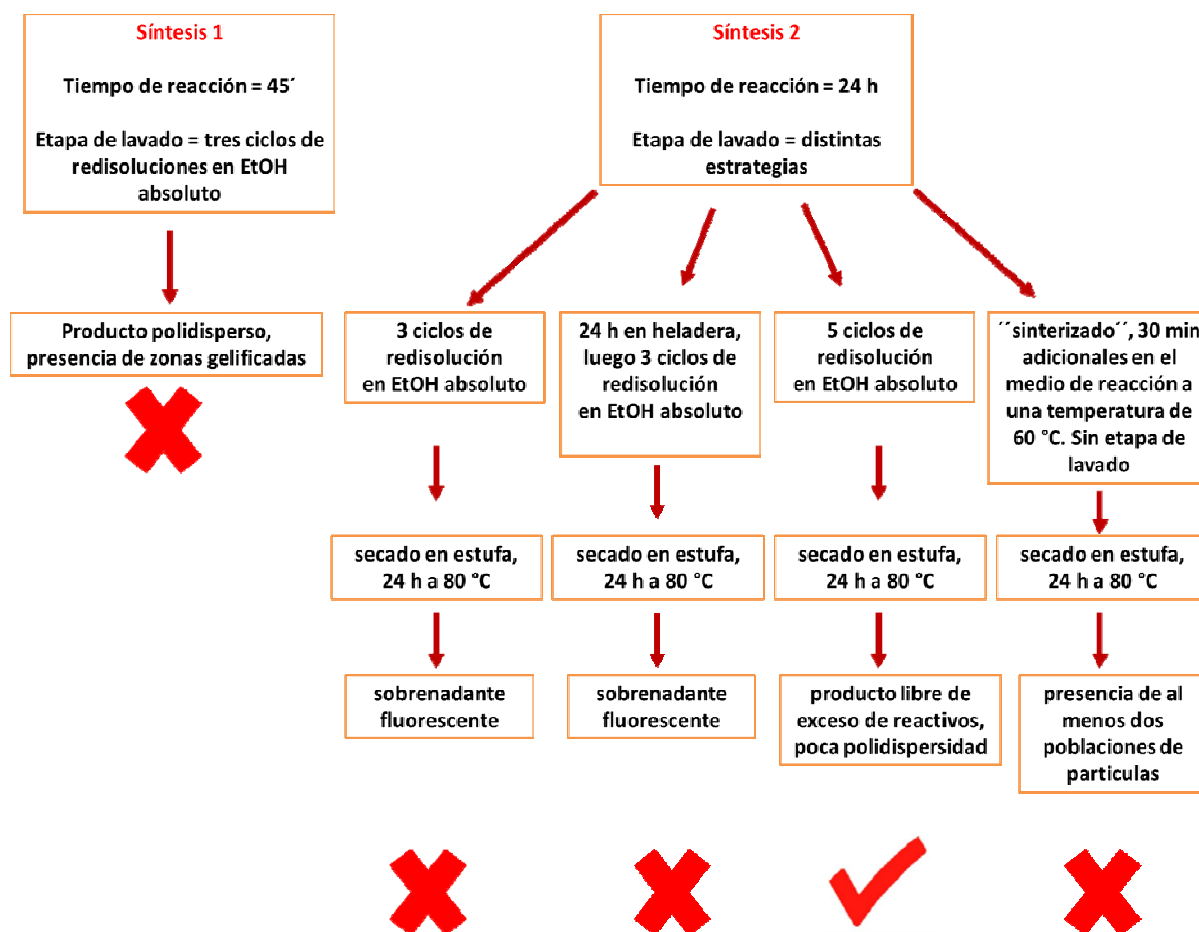


Figura 4.6: esquema que resume los diversos ensayos realizados para establecer el tiempo de reacción y ciclo de lavado óptimo para la incorporación del FITC.

Como se ilustra en el esquema de la figura 4.6, se llevaron a cabo diversas pruebas con la finalidad de hallar las condiciones experimentales óptimas para la obtención de las NP fluorescentes (NPF):

- ✓ La primera síntesis se realizó replicando las condiciones establecidas en el capítulo 3: 45 min de reacción y tres ciclos de lavados. Se observó, al centrifugar y redispersar el producto, que el sólido precipitado era poco consolidado, con apariencia similar a un gel. Esto se corroboró mediante las imágenes obtenidas por microscopía SEM, donde se observó una dispersión considerable de tamaños y zonas de aglomerados gelificados. Tales observaciones son indicativas de que la reacción no llegó a completarse a los 45 min.
- ✓ El segundo ensayo, se realizó con un tiempo de reacción de 24 h y se siguieron distintas estrategias en la etapa de lavados. La suspensión obtenida se fraccionó en cuatro alícuotas: en una de ellas se replicaron los 3 ciclos de lavados, otra se llevó a heladera por 24h y posteriormente se lavó, con una tercera se llevaron a cabo cinco ciclos de lavados con EtOH absoluto, en los tres casos se secó el producto en estufa por 24 h a 80 °C. Una cuarta alícuota se dejó en el balón de reacción por 30 minutos más a una temperatura de 60 °C, proceso similar a un sinterizado y la suspensión se secó en estufa sin previo lavado.

Al analizar las imágenes de microscopia SEM obtenidas de cada fracción y la coloración de los sobrenadantes resultantes de los ciclos de lavado, se estableció que para eliminar el exceso de reactivos del sistema la estrategia más conveniente era llevar a cabo cinco ciclos de lavados.

En resumen, a partir de los estudios efectuados se concluyó que el tiempo de reacción necesario para el crecimiento de la red de óxido funcionalizado con la sonda fluorescente y los grupos amino, era de 24 h y la etapa de lavados debía consistir en 5 redisoluciones en EtOH absoluto.

4.4 Resultados. Caracterización del producto obtenido

El núcleo del NT funcionalizado con grupos amino y FITC (NPF) se caracterizó mediante las técnicas de SEM y SAXS para estudiar su morfología, tamaño y distribución. En la figura 4.7 se muestra la imagen de microscopia junto a la curva de distribución de tamaños obtenida por SAXS. Se realizó la misma caracterización con el producto obtenido de la síntesis blanco, replicada sin el agregado de FITC.

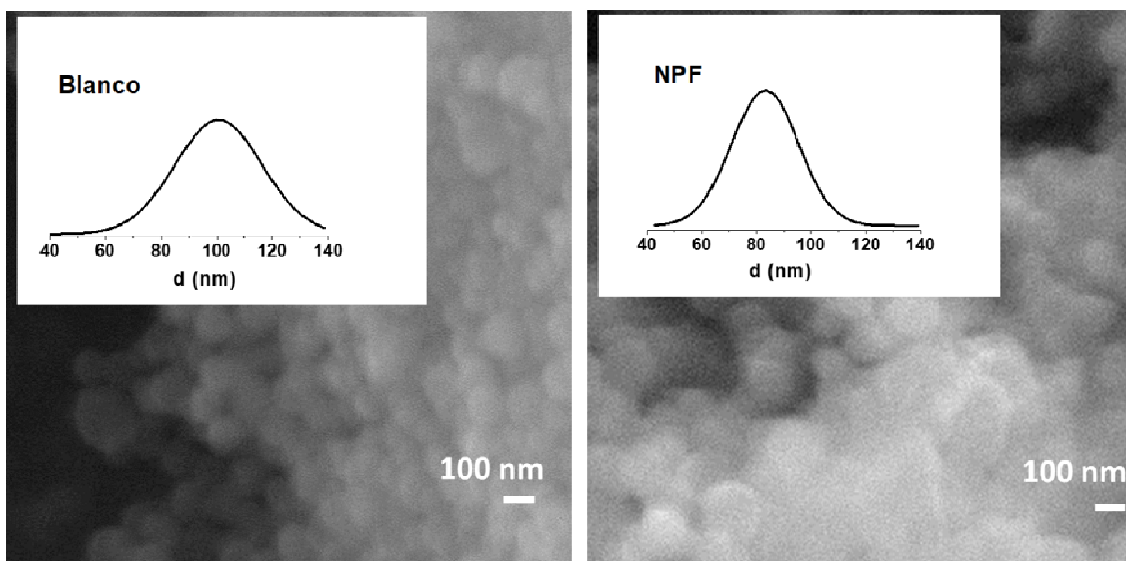


Figura 4.7: imágenes de microscopía SEM: síntesis blanco (izq.); NPF (der.), curva de distribución de tamaños obtenida por SAXS en cada caso.

Como se observa en las imágenes de microscopía, figura 4.7, la incorporación del fluoróforo no generó alteración en la morfología de las NPF respecto a la síntesis blanco, preservándose en ambas la esfericidad. Mediante las curvas de distribución de tamaños obtenidas por SAXS, puede verse una ligera reducción en el diámetro medio de las partículas al incorporar el FITC. Los valores obtenidos fueron de 100 nm para las NP sin colorante y 80 nm en el caso de las NPF. Adicionalmente, en estas últimas se observa una leve reducción en la distribución de tamaños.

El APTES enlazado al FITC puede presentar una cinética sol – gel alterada debido al volumen del sustituyente y su efecto atractor de electrones. De todos modos, dado que la cantidad de moléculas de precursor enlazadas al fluoróforo es relativamente inferior a la cantidad total de alcóxido, el efecto es mínimo y la variación de tamaño de partícula no es tan pronunciado.

Para corroborar la funcionalización de las NPF se llevaron a cabo las caracterizaciones químicas cuali y semi-cuantitativas, mediante las técnicas de DRIFTS y XPS respectivamente. En ambos casos se siguieron los protocolos de análisis establecidos en el capítulo 2.

En la figura 4.8 se muestran los espectros DRIFTS obtenidos para las NP sin colorante (curva de punto y raya) y las NPF (curva continua).

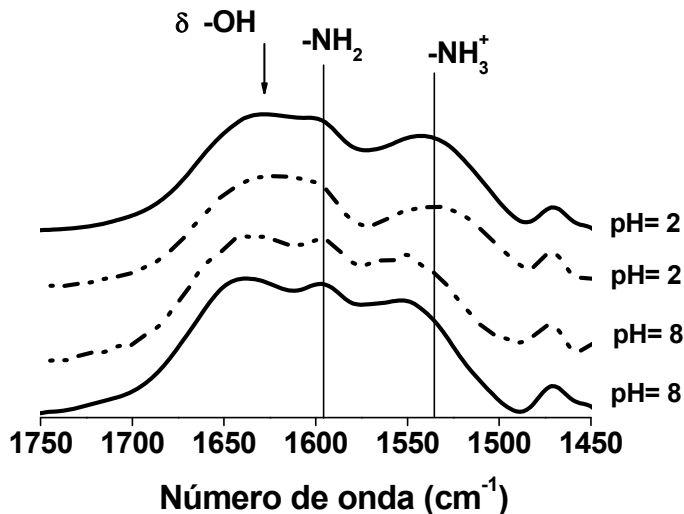


Figura 4.8: espectros DRIFTS obtenidos a pH=2 y pH= 8, para as NP sin colorante (curva de punto y raya) y las NPF (curva continua).

Mediante la caracterización química por la técnica DRIFTS, se pudo corroborar la presencia de grupos amino parcialmente accesibles al medio a partir de la identificación de las señales representativas de la especie protonada y desprotonada,^{39,40} amonio y amino respectivamente, figura 4.8. No se observan diferencias significativas entre los espectros obtenidos de las NP sin colorante y las NPF. En ambos casos los resultados resultan similares a los obtenidos en el capítulo 3. En consecuencia, se podría formular la hipótesis de que el exceso de APTES empleado para la formación del aducto fluorescente no genera alteraciones significativas en la morfología, tamaño y dispersión del producto de síntesis.

A través de la caracterización por DRIFTS no fue posible identificar las señales características de la unión de sonda emisora mediante el enlace tiourea. Éste presenta señales distinguibles en tres regiones del espectro infrarrojo: 1570 - 1395, 1420 - 1260 y 1140 - 940 cm^{-1} .⁴¹ A pesar de ello, debido a que el FITC se incorpora en muy baja concentración, las señales mencionadas son enmascaradas por las señales provenientes de los grupos predominantes.

Para obtener el porcentaje de aminos accesibles al medio ambos productos de síntesis se caracterizaron mediante la técnica de XPS. Para ello se analizaron los niveles N1s y S2s para la identificación del grupo amino y del fluoróforo. Así mismo se midieron los niveles C1s para efectuar la corrección de carga del espectro y Si2p para normalizar las áreas empleadas en los cálculos (capítulo 2).

En la figura 4.9 se muestran los espectros XPS correspondientes al nivel N1s obtenidos a partir de los productos de la síntesis blanco y la síntesis con fluoróforo (NPF).

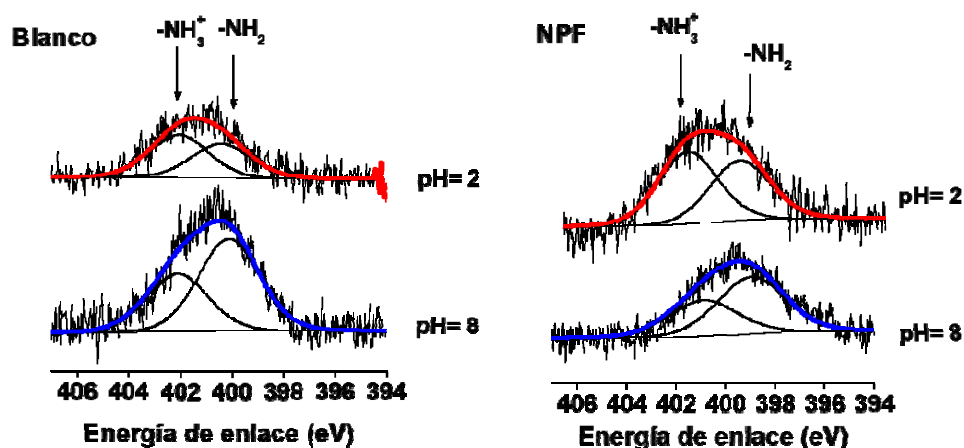


Figura 4.9: espectros XPS correspondientes al nivel N1s de la síntesis blanco (izq) y las NPF (der.) a pH= 2 Y 8.

En los espectros XPS representativos correspondientes al nivel N1s (figura 4.9) se distinguen dos regiones, una a mayor energía de enlace correspondiente a la especie protonada, amonio, y otra a menor energía correspondiente a la especie neutra, amino.^{42,43} Los cambios observados en la relación de áreas en función del pH indican la accesibilidad al medio de una proporción de tales grupos.⁴⁴ Para calcular el porcentaje de aminos accesibles, se empleó la ecuación 2.1, obteniéndose el mismo valor para ambas síntesis, de aproximadamente un 17%. Dicho valor resulta ser ligeramente superior al obtenido para las NP con grupos amino sintetizadas a partir del protocolo B (capítulo previo), donde el 11% de los grupos orgánicos incorporados eran accesible al medio. Este resultado refuerza la hipótesis formulada previamente: el exceso de APTES empleado en la formación del aducto fluorescente no genera alteraciones significativas en las propiedades finales del producto.

Para estudiar la unión del fluoróforo a las NPF, se tomaron los espectros XPS correspondientes al nivel S2s a ambos valores de pH, dado que el azufre está presente en el grupo isotiocianato portado por el FITC. No se analizó el nivel S2p debido a que la zona de energía correspondiente al mismo es muy próxima a la del Si2p y la señal de este último es mayoritaria dado que está presente en la matriz del material.⁴⁵ En la figura 4.10 se muestran los espectros XPS obtenidos para ambos valores de pH.

NPF

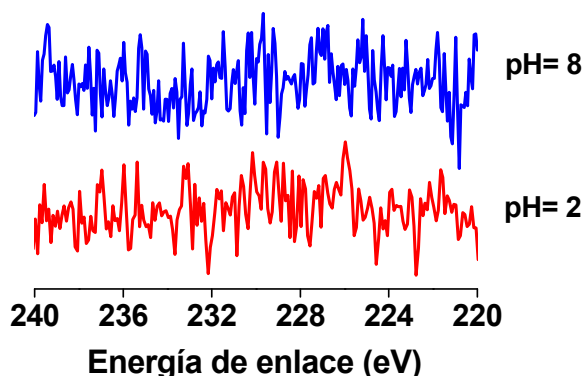


Figura 4.10: espectros XPS correspondientes al nivel S2s correspondientes a la muestra de NPF a pH= 2 (rojo) y pH = 8 (azul).

En los espectros XPS correspondientes al nivel S2s de las muestras de NPF tratadas a pH = 2 y 8 (figura 4.10) no se observa ninguna señal característica de S. En consecuencia, mediante el estudio por XPS tampoco fue posible corroborar la presencia del fluoróforo en la profundidad de análisis de la técnica, aproximadamente 10 nm desde la superficie de la partícula.⁴⁴ Tal resultado permite suponer que la sonda fluorescente fue encapsulada en el interior de las NPF. No se podría plantear la hipótesis alternativa, la no incorporación del FITC a las partículas, dado que el producto de síntesis resultó ser color naranja, indicativo de que la sonda fue incorporada de alguna manera a la matriz.

Para corroborar la hipótesis formulada se estudió el producto de síntesis mediante espectroscopia de fluorescencia, empleando el FITC en solución como muestra de referencia. Siguiendo el protocolo establecido en el capítulo 2, se midieron las matrices de fluorescencia del FITC libre en solución a pH= 2 y pH= 8 y de dispersiones de las NPF a los mismos valores de pH. En la figura 4.11 se muestran las respectivas matrices de emisión y los espectros de excitación y emisión obtenidos a partir del análisis bilineal de las mismas.

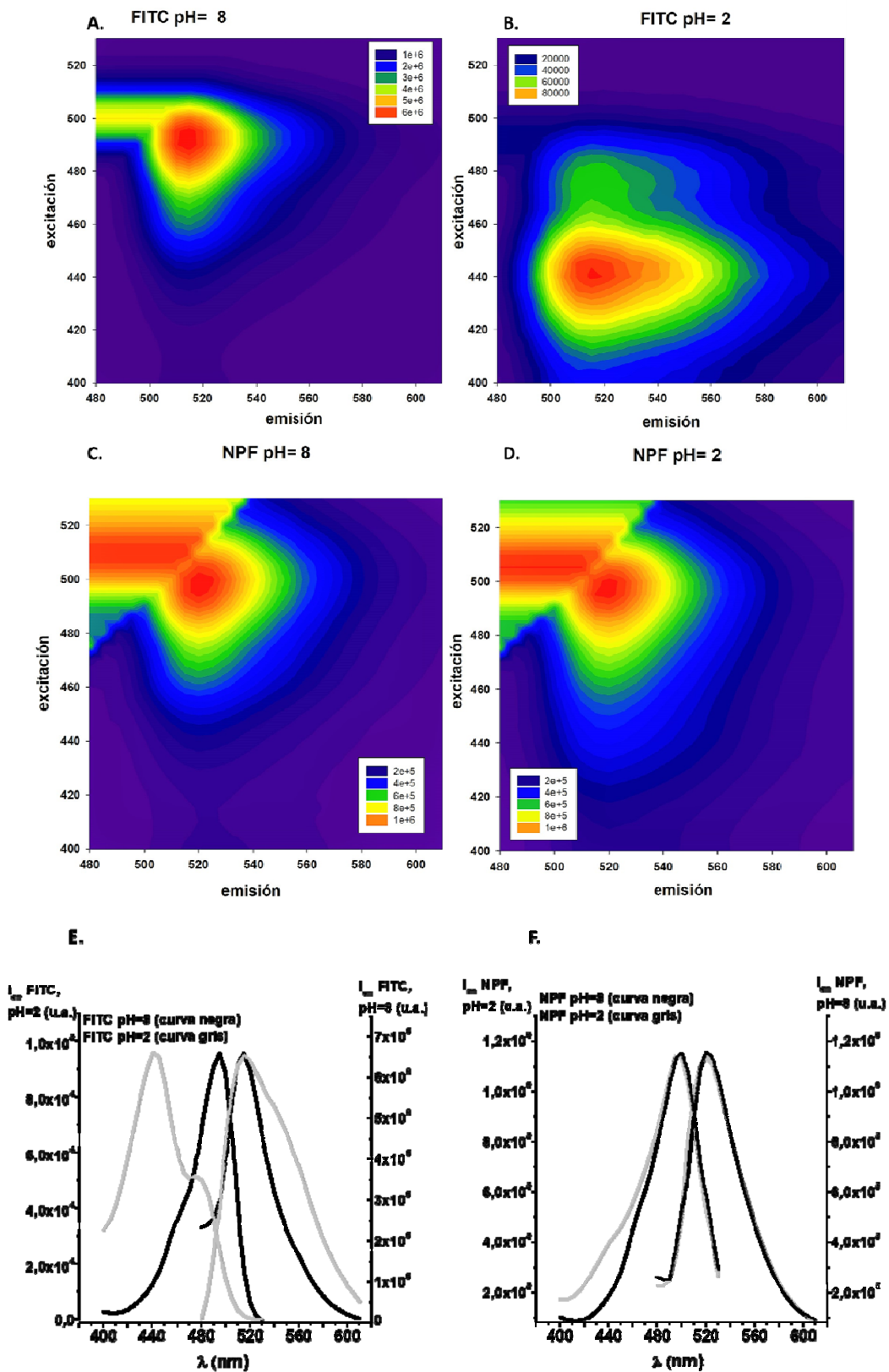


Figura 4.11: matrices de fluorescencia obtenidas para el FITC libre en solución y NPF a pH = 2 y pH = 8 (A, B, C y D); espectros de excitación y emisión obtenidos del análisis bilineal de las matrices (E y F).

Las matrices de fluorescencia obtenidas para el FITC libre en solución, figura 4.11 A y B, presentan notables diferencias en función del pH del medio. A pH 8 se observa la emisión en el rango de 500 – 550 nm. Mediante el análisis bilineal (figura 4.11 E) se corroboró el aporte de una única especie a la emisión con máximos de excitación-emisión a 495 nm y 515 nm, respectivamente, en concordancia con los valores reportados en la bibliografía para la especie di-aniónica del FITC.⁴⁶ Por otro lado, la matriz obtenida a pH = 2 (figura 4.11 B) muestra un rango de emisión más ancho, entre 490 y 600 nm. En el análisis bilineal (figura 4.11 E), se recupera la contribución de una especie, con máximos de excitación a 440 y 475 nm y un máximo de emisión amplio a 515 nm, con un hombro en 545 nm. Estos resultados son coincidentes con los reportados para la especie mono-aniónica del FITC, generada tras el equilibrio proteólico de la especie catiónica en estado excitado.⁴⁷ Este fenómeno implica la conversión de dicha especie excitada a mono-anión y el posterior decaimiento al estado fundamental mediante la emisión de un fotón. Es importante resaltar que la relación de intensidades en el máximo de emisión (515 nm) a ambos valores de pH es: $I_{(pH\ 8)}/I_{(pH\ 2)} > 70$, resultado que evidencia el mayor rendimiento cuántico de fluorescencia de la especie di-aniónica.³³

Las matrices obtenidas para la muestra de NPF en las mismas condiciones experimentales, resultaron ser coincidentes a ambos valores de pH (figura 4.9 C y D). Dicho resultado, se complementa con el obtenido mediante los espectros resultantes del análisis bilineal (figura 4.9 F), donde se observa un único máximo de excitación a 490 nm y un máximo de emisión a 520 nm a ambos valores de pH. La emisión máxima, se encuentra desplazada 5 nm respecto a la de FITC en solución, esto puede atribuirse a la incorporación del FITC y su interacción con la matriz de sílice.⁴⁸ Adicionalmente, la relación de intensidades en el máximo de emisión es $I_{(pH\ 8)}/I_{(pH\ 2)} = 1$, lo que indica el encapsulamiento de la sonda fluorescente, dado que las variaciones en el medio no afectan su emisión.

En resumen, a partir de los resultados obtenidos de la caracterización de las NPF por la técnica de fluorescencia en estado estacionario, no solo se pudo corroborar la incorporación del FITC al núcleo del NT, sino que también fue posible demostrar que se encuentra aislado del medio. Considerando que la síntesis se efectuó bajo condiciones básicas de catálisis, los resultados refuerzan el hecho de que la única especie de FITC presente es la di-aniónica.

Con el objetivo de estudiar el entorno de la sonda fluorescente dentro de la matriz de sílice se efectuó la caracterización de las NPF mediante la técnica de fluorescencia resuelta en el tiempo. De esta manera se obtuvieron los tiempos de vida de emisión del fluoróforo libre y de las NPF a los mismos valores de pH que se realizaron las caracterizaciones previas. En la tabla 4.1 se resumen los resultados obtenidos en cada caso, junto al valor de χ^2 del ajuste.

Muestra	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_3 (ns)	χ^2
FITC pH = 8	-	$3,95 \pm 0,01$ (100%)		1,27
FITC pH = 2	-	$2,21 \pm 0,02$ (56%)	$1,16 \pm 0,05$ (44%)	1,36
NPF pH = 8	$0,17 \pm 0,01$	$3,4 \pm 0,1$ (75%)	$1,1 \pm 0,1$ (25%)	1,05
NPF pH = 2	$0,06 \pm 0,01$	$3,2 \pm 0,1$ (74%)	$1,4 \pm 0,2$ (26%)	1,24

Tabla 4.1: valores de tiempos de vida (τ) obtenidos para el FITC libre y las NPF a pH= 2 y 8. Los valores de χ^2 corresponden a los obtenidos para a cada ajuste.

En la tabla 4.1 se resumen los resultados obtenidos a partir de las medidas de fluorescencia resuelta en el tiempo. El decaimiento de la emisión para el FITC en solución a pH = 8 pudo ajustarse satisfactoriamente con una componente mono-exponencial con un tiempo de vida $\tau_1 = 3,95$ ns, valor que concuerda con lo reportado en bibliografía para la especie dianiónica.^{47,33} Por otro lado, el decaimiento obtenido a pH = 2 debió ajustarse con dos exponenciales $\tau_1 = 2,21$ ns (contribución del 56%) y $\tau_2 = 1,6$ ns (contribución del 44%). La disminución del tiempo de vida del FITC en condiciones ácidas también fue observada por otros autores.⁴⁹

En el caso de las NPF, los decaimientos debieron ajustarse considerando tres contribuciones. El tiempo de vida más corto, correspondiente a fracciones de ns, fue atribuido al scattering (propio de la presencia de material particulado en suspensión).³⁵ Las otras dos componentes fueron corregidas por tal contribución y en consecuencia aportan información respecto a la locación del fluoróforo en la NP. Para la dispersión a pH= 8 se obtuvieron valores de $\tau_1 = 3,4$ ns (75%) y $\tau_2 = 1,1$ ns (25%); mientras que a pH= 2 se obtuvieron tiempos de $\tau_1 = 3,2$ ns (74%) y $\tau_2 = 1,4$ ns (26%). Los resultados hallados en ambas condiciones experimentales muestran un excelente acuerdo, lo cual es indicativo del aislamiento de la sonda fluorescente dentro de la partícula. Así, podemos confirmar el resultado obtenido mediante el estudio de las matrices de fluorescencia.

La existencia de dos tiempos de vida se atribuye a la incorporación de la sonda fluorescente dentro de la matriz en regiones con entornos cercanos diferentes. Los valores de $\tau_1 = 3,4 - 3,2$ ns concuerdan con lo observado para el FITC incorporado en sílice porosa⁴⁷ y pueden deberse a la emisión de la especie di-aniónica estabilizada por una elevada concentración interna de grupos propilamino. La existencia de tal especie fue evidenciada en los espectros de emisión de las NPF obtenidos del análisis de las matrices. La segunda contribución con un tiempo de vida de $\tau_2 = 1,1 - 1,4$ ns se atribuye a moléculas de FITC interactuantes con grupos silanoles retenidas en un microambiente no solvatado.^{13,50} Se concluye entonces que la sonda fluorescente fue aislada en el interior de las NPF y que se halla distribuida en dos regiones con entornos cercanos diferentes.

Como resultado de las caracterizaciones efectuadas sobre las NPF por medio de las técnicas DRIFTS, XPS, Fluorescencia en estado estacionario y resuelta en el tiempo, pudo corroborarse la efectiva incorporación de dos funcionalidades al núcleo de los NT. Por un lado, la presencia de grupos amino en el interior y sobre la superficie de las NPF y por el otro el completo aislamiento de la sonda fluorescente en el interior de las partículas. Tal distribución de especies puede explicarse considerando la química sol – gel de los precursores.

Como se detalló en el capítulo 2, la etapa de condensación de los alcóxidos hidrolizados sigue un mecanismo de sustitución nucleofílica donde el intermediario formado implica el enlace transiente de cinco sustituyentes al átomo de silicio del alcóxido. En consecuencia, dicho átomo debe poseer una densidad de carga positiva para estabilizar el estado de transición. En la molécula de APTES, el silicio central porta una densidad de carga ligeramente más negativa que en el TEOS, debido al efecto inductivo del grupo propil-amino.⁵¹ Cuando se genera el aducto fluorescente, esta situación se revierte parcialmente dado que el FITC posee un efecto atractor de electrones. Por ello, el aducto probablemente tendrá una reactividad intermedia entre la correspondiente al TEOS y al APTES libre. Entonces, una vez hidrolizadas las moléculas de alcóxidos, las provenientes del TEOS condensarán primero, luego habrá una “competencia” entre la condensación de moléculas del aducto hidrolizado y APTES, teniendo las primeras una cinética más favorable. A raíz de ello, parte de los grupos amino no enlazados quedarán expuestos en la superficie, al condensar más lento se incorporan en última instancia a la matriz de óxido, y la molécula fluorescente quedará ocluida en el interior.

4.5 Evaluación de la versatilidad de la síntesis.

Incorporación de Isotiocianato de Tetrametil Rodamina

Poder disponer de una misma ruta experimental para el desarrollo de más de un NT con emisión fluorescente distinguible, es fundamental a la hora de considerar el potencial escalado y aplicación del producto. Por ello, con el objetivo de evaluar la versatilidad del proceso de síntesis, se llevó a cabo la incorporación de una sonda fluorescente alternativa, Isotiocianato de Tetrametil Rodamina (TRITC), siguiendo el mismo protocolo de síntesis empleado para la incorporación del FITC.

Dado que el TRITC también posee un grupo isotiocianato fue posible derivatizarlo mediante la unión con el APTES. En la figura 4.12 se esquematiza la reacción.

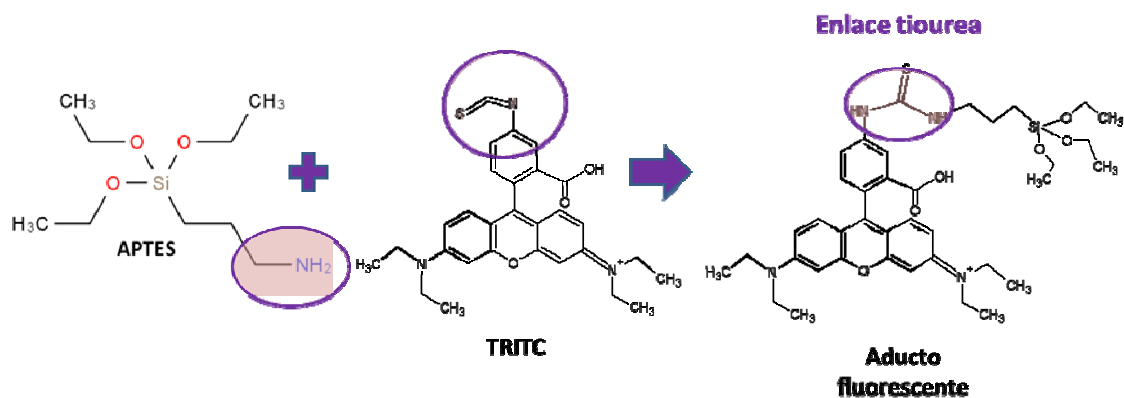


Figura 4.12: reacción de formación del aducto fluorescente entre el TRITC y el APTES.

Otro requisito que debe cumplir el fluoróforo a incorporar en el núcleo de los NT (sección 4.2) es que su emisión sea distinguible de la propia de la matriz. En la figura 4.1 se mostró el espectro de emisión de fluorescencia representativo de la matriz acuosa con trazas de crudo, característica de un pozo modelo de campos maduros. En éste se observó una emisión máxima alrededor de 360 nm. El TRITC, al igual que el FITC, presenta una emisión desplazada hacia mayores longitudes de onda. En la figura 4.13 se muestra el espectro de excitación y emisión de fluorescencia correspondientes al TRITC en solución.

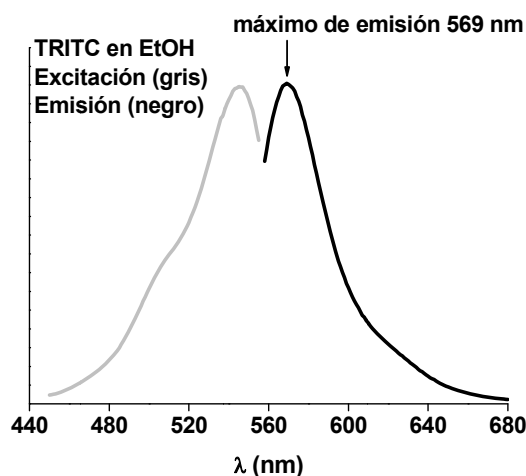


Figura 4.13: espectro de excitación (gris) y emisión (negro) de fluorescencia del TRITC en EtOH.

Como se observa en el espectro de emisión de fluorescencia (figura 4.13), la señal del TRITC presenta un máximo en 569 nm, lo suficientemente desplazada de la señal representativa de la matriz.

Dado que la sonda alternativa cumple con los requisitos necesarios, fue incorporada a la síntesis. El producto obtenido fue denominado como NPR (Nanopartículas funcionalizadas con Rodamina).

Para estudiar el tamaño, morfología y distribución de las partículas resultantes de NPR, el producto de síntesis se caracterizó mediante las técnicas SEM y SAXS. En la figura 4.14 se presentan la imagen de microscopia SEM junto al histograma de distribución de tamaños obtenido por SAXS.

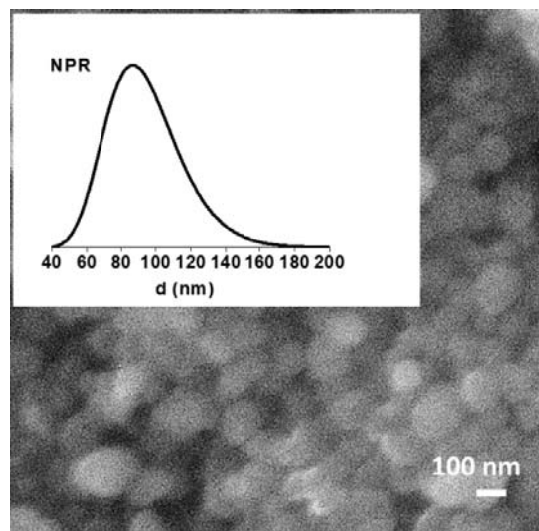


Figura 4.14: imagen de microscopia SEM junto a la curva de distribución de tamaños obtenido por SAXS, para las NPR.

A partir de los resultados obtenidos de la caracterización del producto de síntesis, NPR, por las técnicas SEM y SAXS (figura 4.14) puede establecerse que la incorporación del TRITC en la síntesis no modifica la morfología del producto, preservando la esfericidad. No se observan aglomerados ni segregación de fases. El diámetro medio obtenido fue de aproximadamente 90 nm, muy similar al obtenido para las NPF (80 nm) aunque en este caso la curva de distribución de tamaños muestra un ligero sesgo hacia valores de diámetro superiores. De todos modos, las diferencias no son significativas y se puede concluir que el cambio de fluoróforo no altera la morfología y tamaño de las NP de manera considerable.

La caracterización química de las NP se realizó mediante XPS, siguiendo los protocolos ya establecidos. Se estudió la especiación del grupo amino y se calculó el porcentaje de estos accesibles al medio. El valor obtenido fue de 31 %, mientras que para las NPF el valor calculado había sido de 17%. Al igual que para el caso de los resultados obtenidos en la caracterización morfológica, se observan ligeras diferencias entre los valores correspondientes a las partículas funcionalizadas con una u otra sonda, NPF o NPR. De todos modos, considerando el cambio efectuado en la síntesis, las variaciones no son significativas para los objetivos del trabajo. Adicionalmente, debe considerarse que la molécula de TRITC no solo es más voluminosa que la de FITC, sino que, al poseer un nitrógeno cuaternario resulta portador de manera permanente

de una carga positiva, siendo éstos los factores que influyen directamente sobre la cinética del proceso sol – gel. Asimismo, se midió el espectro XPS representativo correspondiente al nivel S2s, con el fin de evaluar la presencia del fluoróforo en la superficie de la partícula o en la proximidad a la misma. Como resultado, no se obtuvo ninguna señal característica de S en dicha región.

Finalmente, se evaluó la respuesta de fluorescencia del producto en solución mediante las técnicas de fluorescencia en estado estacionario y resuelta en el tiempo.

El TRITC en solución, a diferencia del FITC, puede hallarse como especie catiónica, zwitteriónica o lactónica, dependiendo del solvente en cuestión.⁵² En la figura 4.15 se muestra la estructura química de cada especie.

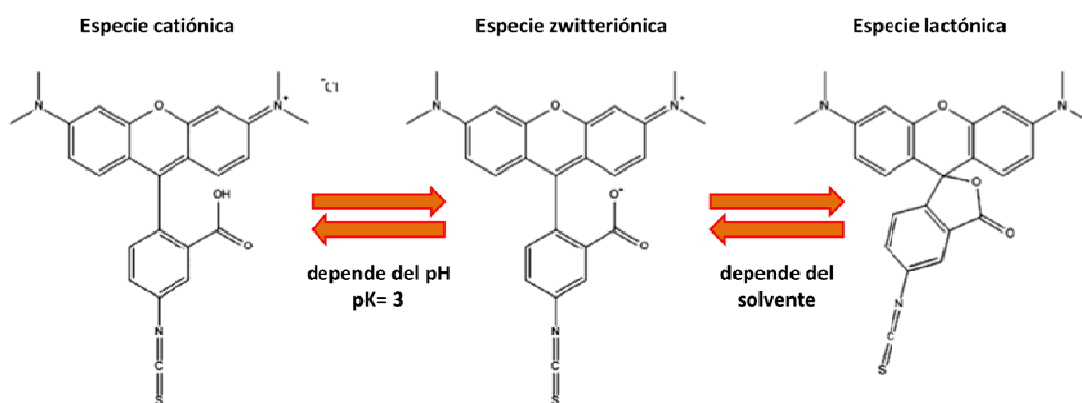


Figura 4.15: especiación del TRITC en solución, formas: catiónica, zwitteriónica y lactónica (de izq. a derecha, respectivamente).

La forma catiónica del TRITC se presenta en soluciones acuosas ácidas, las especies zwitteriónica y lactónica son estables en agua, acetonitrilo, aunque con predominio de la primera, siendo la lactona más estable en solventes apolares. Según la especie predominante, se manifestarán distintas características en la emisión.⁵³

Considerando los equilibrios establecidos, los estudios de fluorescencia se llevaron a cabo dispersando las NPR en agua milliQ, EtOH y solución acuosa de pH = 2. Como referencia se empleó el TRITC libre en las mismas condiciones. En la figura 4.16 se presentan los espectros de emisión de fluorescencia obtenidos a partir de la caracterización por la técnica de fluorescencia en estado estacionario.

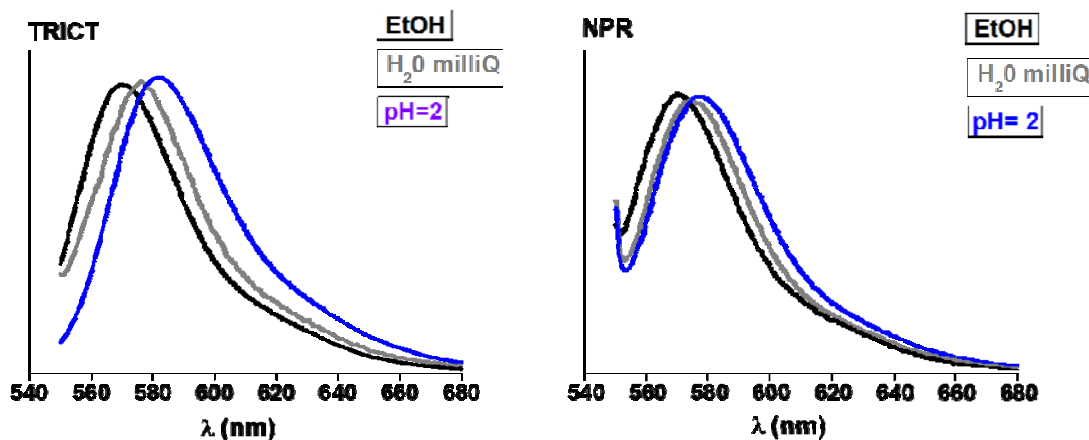


Figura 4.16: espectros de emisión medidos en EtOH, agua milliQ y pH = 2, para el TRICT libre (izq.) y las NPR (der.).

En los espectros de emisión de fluorescencia obtenidos para el TRICT libre y las NPR en distintos medios (figura 4.16) se observan corrimientos en las longitudes máximas de emisión en ambos casos según el solvente empleado. Respecto a las intensidades correspondientes a los máximos no es posible efectuar algún tipo de análisis cuantitativo. Esto se debe a que las muestras correspondientes a las NPR en solución presentaron una componente de scattering considerable cuando se efectuaron las medidas de absorbancia. Los valores de absorbancia de las muestras fueron ajustados mediante diluciones, para evitar la saturación en la emisión fluorescente ($A \leq 0,5$). De todos modos, para correlacionar estos valores con la concentración es necesario restar de manera precisa el aporte de la dispersión. Para ello, tales medidas deberían realizarse con esfera integradora. Luego el valor de concentración corregido es el que se correlaciona con la intensidad de fluorescencia máxima correspondiente. De todos modos, dado que el objetivo perseguido en esta caracterización fue de tipo cualitativo, esto último no se incluyó en el experimento. En la tabla 4.2 se resumen las longitudes de emisión máximas obtenidas en cada caso.

Solvente	TRICT	NPR
EtOH	570 nm	570 nm
milliQ	576 nm	575 nm
pH= 2	582 nm	577 nm

Tabla 4.2: valores de máximos de emisión para el TRICT y NPR en distintos medios. Valores extraídos de los espectros medidos en estado estacionario.

A partir de los resultados expuestos en la tabla 4.2, se pueden formular dos hipótesis: “todo el fluoróforo incorporado está presente en la superficie de las partículas o en una región próxima

a la misma y accesible al medio'' o bien ''se encuentra dentro de la partícula, pero en una región porosa permeable al solvente en cuestión''. Dado que mediante la caracterización por XPS no fue posible localizar el fluoróforo en la profundidad de análisis de la técnica, aproximadamente 10 nm, la primera hipótesis queda descartada.

Los máximos de emisión para la sonda libre e incorporada a las NP son coincidentes. Aunque existe una mayor diferencia a pH=2, posiblemente debido a la carga superficial de la partícula, que impide la total penetración de los H^+ del medio. También es posible establecer que la emisión se debe principalmente, tanto en el TRITC libre como en las NPR, a la forma catiónica del mismo dada la coincidencia de los valores obtenidos con los reportados en la bibliografía.⁵⁴ De todos modos, podría considerarse la contribución en la emisión de la especie zwitteriónica, aunque en menor proporción, con un máximo de emisión en 563 nm. Tal observación se fundamenta en el rango amplio de longitudes de onda abarcado por los espectros.

Para estudiar el entorno de la sonda fluorescente en las NPR se realizó la caracterización de éstas mediante la técnica de emisión de fluorescencia resuelta en el tiempo, bajo las condiciones experimentales previamente empleadas. En la tabla 4.3 se muestran los resultados obtenidos.

Muestra	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_3 (ns)	χ^2
NPR EtOH	$0,06 \pm 0,03$	$2,86 \pm 0,09$	$1,27 \pm 0,04$	0,94
NPR milliQ	$0,05 \pm 0,01$	$2,79 \pm 0,07$	$1,19 \pm 0,06$	1,07
NPR pH= 2	$0,04 \pm 0,02$	$2,98 \pm 0,07$	$1,4 \pm 0,2$	1,11

Tabla 4.3: valores de tiempos de vida (τ) obtenidos para las NPR en EtOH, milliQ y pH= 2. Valores de χ^2 resultantes en cada ajuste.

Los decaimientos de la señal de fluorescencia obtenidos para las dispersiones de NPR en EtOH, H₂O milliQ y pH = 2, fueron ajustados con tres componentes. Del mismo modo que con las NPF, el tiempo de vida más corto, fracción de ns, fue atribuido al scattering. Las contribuciones restantes fueron corregidas por tal aporte, por lo que brindan información respecto al entorno del fluoróforo en la matriz.

Los valores de tiempos de vida resultantes: $\tau_1 = 2,8 - 2,9$ ns y $\tau_2 = 1,2 - 1,4$ ns, presentan concordancia entre los distintos medios. Adicionalmente son coincidentes con los reportados en la bibliografía para la encapsulación del TRITC en NP de sílice con estructuras de tipo *core-shell*.⁵⁵ El menor de los tiempos, 1,2 – 1,4 ns, es representativo de la emisión del TRITC enlazado en un entorno compacto, es decir, en la zona central de la NP alejado de la superficie. Por otro lado, el segundo valor, 2,8 – 2,9 ns, se correlaciona con un encapsulamiento en un

entorno más extendido, probablemente poroso y en regiones próximas a la superficie. Dado que la especie zwitteriónica y catiónica presentan tiempos de vida similares (2,8 – 2.4 respectivamente)⁵⁶ y próximos al medido en las NPR (2,9 ns) podría tenerse una combinación de ambas dependiendo de la estabilidad otorgada por los grupos químicos presentes en el microambiente próximo de la molécula. Este resultado coincide con el obtenido luego del análisis de los espectros de emisión de fluorescencia en estado estacionario.

A partir de las diversas caracterizaciones efectuadas sobre las NPR, se concluye que el fluoróforo alternativo, TRICT, pudo ser incorporado al núcleo de los NT de manera exitosa, siguiendo el protocolo previamente desarrollado para la incorporación del FITC. El cambio de sonda fluorescente no generó variaciones significativas en la morfología, tamaño y dispersión del producto de la síntesis. Respecto a la distribución de especies, se obtuvo un mayor porcentaje de grupos amino superficiales y una distribución de la sonda fluorescente en la partícula en dos entornos bien diferenciados. Uno de ellos compacto, localizado en el centro de la partícula y aislado del medio; y el otro más expandido, en una región porosa parcialmente permeable al solvente.

4.6 Conclusiones

En la primera parte del capítulo se describieron los estudios realizados con el objetivo de desarrollar una ruta de síntesis que permita incorporar al núcleo de los NT la sonda fluorescente, FITC, y los grupos amino superficiales en un solo paso. Dicha meta fue alcanzada luego de modificar el protocolo experimental desarrollado en el capítulo previo para la incorporación de grupos amino. Se concluyó que las condiciones óptimas para la síntesis consistían en emplear un exceso de APTES, 25 % relativo a TEOS, para formar un aducto con el fluoróforo, previo a incorporarlo al medio de reacción. Prolongar la síntesis por un periodo de 24 h e incrementar los ciclos de lavado del producto (figura 4.6).

Mediante la caracterización morfológica (SEM, SAXS; figura 4.7) se observó que el producto obtenido, NPF, presentaba morfología, tamaño y dispersión similares a los obtenidos con los núcleos funcionalizados con grupos amino.

A partir de la caracterización por las técnicas DRIFTS y XPS (figuras 4.8 y 4.9 respectivamente), se confirmó la incorporación de los grupos amino a las NP con una fracción de estos accesibles al medio (17%). Nuevamente, este resultado fue similar al obtenido en la funcionalización sólo con grupos amino. Con lo cual se concluyó que el exceso de precursor empleado no generó alteraciones significativas en las características del producto final.

Mediante los resultados obtenidos de la caracterización por XPS, no fue posible obtener información respecto a la sonda fluorescente (figura 4.10). Para corroborar su presencia, se llevaron a cabo las medidas de emisión de fluorescencia en estado estacionario y resuelta en el tiempo de las NPF, tomando como referencia la emisión de la sonda libre. Por medio de la primera técnica se midieron las matrices de excitación - emisión de las partículas y del fluoróforo libre en solución a pH = 2 y pH = 8 (figura 4.11). Los espectros obtenidos a partir del análisis bilineal de las matrices correspondientes a la sonda libre mostraron variaciones significativas en función del pH del medio (figura 4.11, E). Mientras que los obtenidos a partir de las NPF resultaron ser totalmente coincidentes (figura 4.11, F), mostrando una emisión máxima alrededor de los 520 nm. Resultado que no sólo corroboró la incorporación del FITC sino también su aislamiento respecto al medio.

Para estudiar el entorno de la molécula fluorescente dentro de la partícula, se llevó a cabo la caracterización de éstas por la técnica de fluorescencia resuelta en el tiempo. A partir de los valores de tiempo de vida obtenidos (tabla 4.1) fue posible concluir que la molécula se encontraba aislada del medio, y en dos microambientes diferenciados. Uno de ellos caracterizado por una elevada concentración local de grupos propilamino que estabilizaron la especie di-aniónica del FITC, y el otro definido por la ausencia de solvatación y la interacción con grupos silanoles propios de la matriz.

Por último, se evaluó la versatilidad de la ruta experimental desarrollada reemplazando la sonda fluorescente. Sin alterar el protocolo de síntesis, se incorporó un fluoróforo alternativo,

TRITC. Como resultado se obtuvo un producto, NPR, con cualidades muy similares al producto previo, NPF, pero con una emisión distintiva presentando un máximo alrededor de 580 nm.

Mediante los resultados obtenidos de la caracterización química y de las técnicas de luminiscencia molecular, se demostró la exitosa incorporación de la sonda fluorescente y los grupos amino superficiales en las NPR. La distribución de éstos fue ligeramente diferente a la obtenida en las NPF. Se obtuvo un porcentaje de grupos superficiales algo mayor y el fluoróforo distribuido en dos regiones bien diferenciadas dentro de la partícula. Una fracción del TRITC se localizó en un entorno compacto, en la región central de la partícula y aislado del medio, mientras que el resto lo hizo en un entorno más expandido, poroso y parcialmente permeable al medio.

En resumen, fue posible desarrollar una ruta de síntesis que no solo permitió lograr la bifuncionalización de las partículas sino también variar la sonda fluorescente incorporada sin alterar el protocolo experimental. Esto último, permitiría la obtención de más de un tipo de NT con propiedades de emisión características y distinguibles.

En la figura 4.17 se esquematizan las partículas obtenidas con cada sonda fluorescente, NPF y NPR, con la distribución general de especies esperada a partir de los resultados obtenidos de las diversas caracterizaciones.

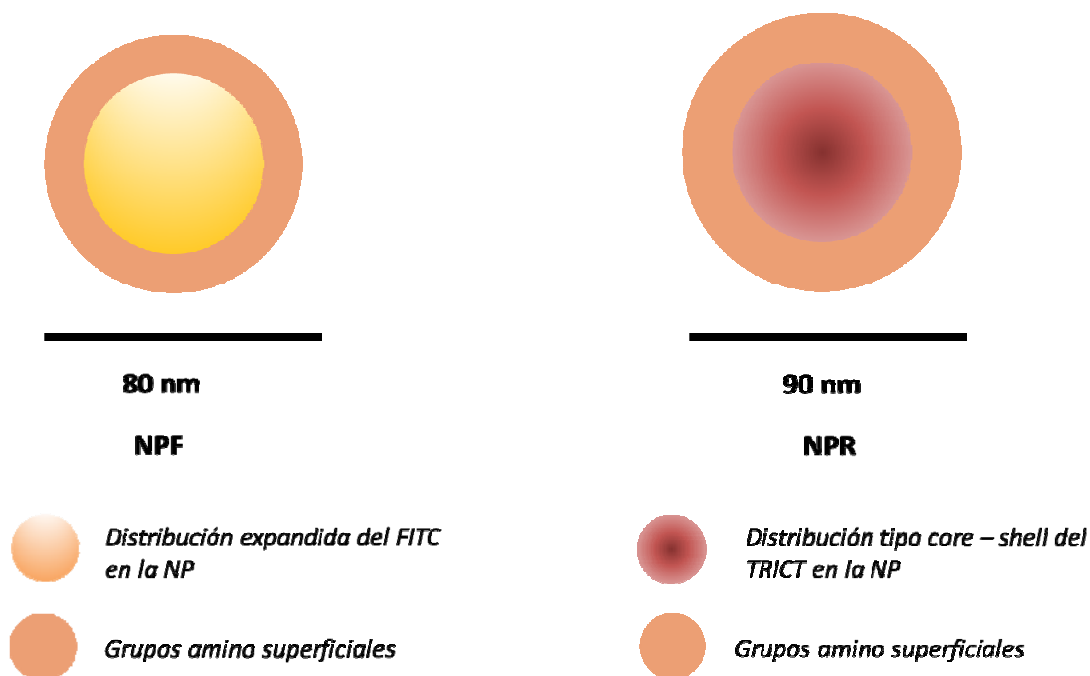


Figura 4.17: esquema de las partículas, NPF (izq.) y NPR (der.), con la distribución de grupos funcionales general esperada a partir de los resultados de las diversas caracterizaciones.

4.7 Referencias

-
- 1 C.U. Galdiga, T. Greibrokk. *J. Chromatogr. A.* **1998**, 793, 297-306.
 - 2 S.E. Abernathy, S.E. Woods, J.L. Taloy. Seocnd International Conference on Health, Safety & Environment in Oil and Gas Exploration & Production, **1994**, SPE 27236.
 - 3 J.F. Tomich, Jr. R.L. Dalton, H.A. Deans, L.K. Shallenberger. *Society of Petroleum Engineers.* **1972**, SPE 3792.
 - 4 G.R. Jerauld, H. Mohammadi, K.J. Webb. *Society of Petroleum Engineers.* **2010**, SPE 129724.
 - 5 G.L. Gore, L.L. Terry. *Society of Petroleum Engineers.* **1956**, SPE-654-G.
 - 6 R.A. Beier, CQ. Sheely. *SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium.* **1988**, Tulsa Oklahoma, SPEIDOE 17371.
 - 7 E. S. Ellis, D. Kosynkin, M. N. Askar. *Society of Petroleum Engineers.* **2016**, SPE-182773-MS.
 - 8 J.R. Lackowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy.* **1983**, Plenum, New York.
 - 9 R.B. Dole. Water Supply Paper, U. S. Geological Survey, **1906**, 160, 76.
 - 10 A.W. Ambrose. *Bull.Bureau of Mines.* **1921**, 195, 106.
 - 11 J. Ramírez Sabag. *Prueba de trazadores en la recuperación asistida de hidrocarburos.* Trabajo de ingreso. PEMEX. **2008**.
 - 12 S. Veeranarayanan, A.C. Poullose, S. Mohamed, A. Aravind, Y. Nagaoka, Y. Yoshida, T. Maekawa, D.S. Kumar. *J. Fluoresc.* 22, **2012**, 537–548.
 - 13 S. Santra, B. Liesenfeld, C. Bertolino, D. Dutta, Z. Cao, W. Tan, B.M. Moudgil, R.A. Mericle. *J. Lumin.* 117, **2006**, 75–82.
 - 14 S. Veeranarayanan, A. Cheruvathoor Poullose, S. Mohamed, A. Aravind, Y. Nagaoka, Y. Yoshida, T. Maekawa, D.S. Kumar. *J. Fluoresc.* **2012**, 22, 537–548.
 - 15 C. Rosu, A.J. Gorman, R. Cueto, K.M. Dooley, P.S. Russo. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, 467, 321–334.
 - 16 H.-H. Yang, H.-Y. Qu, P. Lin, S.-H. Li, M.-T. Ding, J.-G. Xu. *Analyst.* 128, **2003**, 462–466.

-
- 17 Negin. C., Ali. S., and Xie. Q., Application of nanotechnology for enhancing oil recovery –A Review, *Petroleum* 2, **2016**, 324–333.
- 18 A. Khavkin. *EOR/IOR-Nanotechnologies: Present and Future*. World Petroleum Congress. **2004**, WPC-21-1316.
- 19 A. Fletcher, J. Davis. *Society of Petroleum Engineers*. **2010**, SPE-129531-MS.
- 20 D. Kosynkin, M. Alaskar. *Society of Petroleum Engineers*. **2016**, SPE-181551-MS.
- 21 D. Turkenburg, P.T.K. Chin, H. Fischer. *Society of Petroleum Engineers*. **2012**, SPE-157120-MS.
- 22 M. Alaskar, M.F. Ames, S. Connor, C. Liu, Y. Cui, K. Li, R.N. Horne. *Society of Petroleum Engineers*. **2011**, SPE- 146752.
- 23 X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, S. Weiss. *Science*. 307, **2005**, 538–544.
- 24 M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke, T. Nann. *Nature Methods*. **2008**, 5, 763–775.
- 25 H. Ow, D.R. Larson, M. Srivastava, B.A. Baird, W.W. Webb, U. Wiesner. *Nano Lett.* **2005**, 5 (1), 113–117.
- 26 S. Murugesan, R. Suresh, O. Kuznetsov, V.N. Khabashesku, Q. Darugar. *Society of Petroleum Engineers*. **2017**, SPE-187207-MS.
- 27 J. Xu, L. Sun, J. Li, J. Liang, H. Zhang, W. Yang. *Nanoscale Res. Lett.* 6, **2011**, 1–7.
- 28 M. Nichkova, D. Dosev, S.J. Gee, B.D. Hammock, I.M. Kennedy. *Anal. Chem.* **2005**, 77 (21), 6864–6873.
- 29 J. Phillip, I. Soutar. *Anal. Chem.* 48, 3, **1976**, 520-524.
- 30 I.A. Rahman, M. Jafarzadeh, C.S. Sipaut. *Ceram. Int.* 35, 5, **2009**, 1883-1888.
- 31 A. Ebrahiminezhad, Y. Ghasemi, S. Rasoul-Aminl, J. Bararc, S. Davaran. *Colloids Surf., B.* **2013**, 102, 534-539.
- 32 Y. Kotsuchibashi, Y. Zhang, M. Ahmed, M. Ebara, T. Aoyagi, R. Narain. *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* **2013**, 2090–2096.
- 33 R. Sjöback, J. Nygren, M. Kubista. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **1995**, 51, L7–L21.

-
- 34 N. Klonis, A.H A. Clayton, E.W. Voss Jr. And W.H. Sawyer. *J. Photochem. Photobiol.* 67, 5, **1998**, 500-510.
- 35 M.L. Vera, A. Cánneva, C. Huck-Iriart, F.G. Requejo, M.C. Gonzalez, M.L. Dell'Arciprete, A. Calvo. *J Colloid Interface Sci.* 496, **2017**, 456-464.
- 36 S.-W. Ha, C.E. Camalier, G.R. Beck Jr., J.-K. Lee. *Chem. Commun.* **2009**, 2881–2883.
- 37 A. Imhof, M. Megens, J. J. Engelberts, D. T. N. de Lang, R. Sprik, and W. L. Vos. *J. Phys. Chem. B.* 103, 9, **1999**, 1408-1415
- 38 A. Van Blaaderen and A. Vrij. *Langmuir.* 8, 12, **1992**, 2921-2931.
- 39 X. Wang, Y. H. Tseng, C. C. J. Chan, S. Cheng, J. Catal. 2005, 233, 266.
- 40 H. Okabayashi, I. Shimizu, E. Nishio, C.J. O'Connor. *Colloid. Polym. Sci.* **1997**, 275, 744-753.
- 41 G. Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3ra ed.; J Wiley and Sons: Chichester, **2001**.
- 42 I. George, P. Viel, C. Bureau, J. Suski, G. Lecayon. *Surf. Interface Anal.* **1996**, 24, 774.
- 43 S. Kranias, C. Bureau, D. P. Chong, V. Brenner, I. George, P. Viel, G. Lecayon. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 10254.
- 44 A. Calvo. *Films delgados mesoporosos híbridos conteniendo el grupo amino: una plataforma para el diseño y producción de membranas permeoselectivas*. Tesis de doctorado. UNSAM-CNEA. **2010**.
- 45 <https://srdata.nist.gov/xps/>
- 46 B. Liu, S. Fletcher, M. Avadisian, P.T. Gunning, C.C. Gradinaru, A Photostable, pH-Invariant Fluorescein Derivative for Single-Molecule Microscopy, *J. Fluoresc.* 19, **2009**, 915–920.
- 47 Q. Hu, Development and characterization of fluorescent pH sensors based on porous silica and hydrogel support matrices, Michigan Technological University, **2013**.
- 48 L. Tarpani, L. Latterini, Effect of metal nanoparticles on the photophysical behaviour of dyesilica conjugates, *Photochem. Photobiol. Sci.* 13, **2014**, 884–890.
- 49 B. Liu, S. Fletcher, M. Avadisian, P.T. Gunning, C.C. Gradinaru, A Photostable, pH-Invariant Fluorescein Derivative for Single-Molecule Microscopy, *J. Fluoresc.* 19, **2009**, 915–920
- 50 H.-H. Yang, H.-Y. Qu, P. Lin, S.-H. Li, M.-T. Ding, J.-G. Xu, Nanometer fluorescent hybrid silica particle as ultrasensitive and photostable biological labels, *Analyst.* 128, **2003**, 462–466

-
- 51 Van Blaaderen, A.; Vrij A. *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *156*, 1-18.
- 52 A. Pedonea, V. Baronea. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, **2010**, 2722-2729.
- 53 S. A. Soper, H. L. Nutter, R. A. Keller, L. M. Davis, E. B. Shera. *Photochem. Photobiol.* **51**, **6**, **1993**, 972-911.
- 54 M. Beija, C. A. M. Afonso and J. M. G. Martinho. *Chem. Soc. Rev.* **38**, **2009**, 2410-2433.
- 55 D.R. Larson, H. Ow, H. D. Vishwasrao, A. A. Heikal, U. Wiesner, W.W. Webb. *Chem. Mater.* **20**, **2009**, 2677–2684.
- 56 S.A. Soper, H.L. Nutter, R.A. Keller. *Photochem. Photobiol.* **1993**, *51*, (6) 972-911.

Capítulo 5

Síntesis del recubrimiento polimérico del Nanotrazador



En el presente capítulo se discuten los resultados correspondientes a la etapa de funcionalización superficial de las NP fluorescentes desarrolladas con un polímero zwitteriónico. Se presentan las diversas caracterizaciones, estructurales, químicas y de fluorescencia, realizadas sobre cada producto de síntesis. Finalmente se define la ruta experimental que permite la producción de NP que reúnen las cualidades buscadas de Nanotrazador.



Nomenclatura empleada en este capítulo

SEM: Microscopia Electrónica de barrido

DLS: Dispersión dinámica de luz

XPS: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

NP: nanopartículas

NT: nanotrazador, NP con recubrimiento polimérico

ATRP: Polimerización Radicalaria por Transferencia de Átomo

MEDSAH: hidróxido de [2-(metacriloiloxi) etil] dimetil (3 - sulfopropil) amonio

THF: tetrahidrofurano

Bipy: 2,2'-bipiridina

FITC: isotiocianato de fluoresceína

RITC: isotiocianato de rodamina

5.1 Introducción

En el capítulo 1 se estableció que los NT están compuestos por un núcleo, portador de una determinada propiedad que hará posible su detección y análisis, y un recubrimiento, de tipo polimérico, que le conferirá la estabilidad coloidal necesaria en las condiciones del reservorio.

Para que los núcleos fluorescentes (NPF) desarrollados en los capítulos previos puedan ser utilizados como Nanotrazadores en los pozos petroleros argentinos, deben presentar estabilidad coloidal en medio acuoso con elevada salinidad. Para lograr esto, se los modifica superficialmente con un polimérico de tipo zwitteriónico.

Como se ha mencionado en capítulos previos, han sido extensamente aplicadas diferentes clases de NP en áreas biológicas, ya sea para el marcado y estudio de células específicas, principalmente células cancerosas, o para diagnóstico.^{1,2} De todos modos, al momento de diseñar un producto con potencial aplicación en fluidos biológicos, un factor limitante a considerar es la adsorción no específica de proteínas. Éste es un proceso habitual, generado por el sistema inmunológico frente a la presencia de agentes extraños en el organismo.³ Para sortear tal limitación, la química superficial de las NP juega un rol fundamental, y la funcionalización de éstas con recubrimientos poliméricos ha sido una de las estrategias más reportadas.^{4,5} Los recubrimientos de tipo zwitteriónico resultan ser muy eficientes en la inhibición de la adsorción proteica,⁶ y han sido extensamente estudiados sobre distintos sustratos como NP de sílice⁷ u oro.⁸

Históricamente (remontándose hacia finales de la década del 70) la investigación respecto a los cubrimientos zwitteriónicos ha seguido dos trayectorias: una focalizada en los materiales biocompatibles y la otra en superficies no adsorbente en general.^{9,10}

Una estructura zwitteriónica es aquella que posee una carga positiva y negativa de manera permanente, es decir, su carga no depende de las condiciones del medio. A raíz de ello, resultan muy eficientes para repeler cualquier tipo de interacción. El estudio de dichas estructuras fue inspirado en la conformación de la superficie externa de la membrana de las células mamarias.¹¹ En base a ello, la síntesis de polímeros zwitteriónicos sintéticos fue introducida por Ladenheim et al.¹² y Hart et al.¹³

A raíz de las propiedades de repulsión mencionadas se busca, mediante la funcionalización superficial de las NPF con un polímero zwitteriónico, lograr un NT que no interactúe con la roca y ni el petróleo del reservorio.

La aplicación de recubrimientos zwitteriónicos en el desarrollo de NT para la industria petrolera no se encuentra reportada para nuestro conocimiento, debido tal vez a la incipiente aplicación de este nuevo tipo de trazadores. Como se mencionó en el capítulo 4, dentro de la clase de NT fluorescentes se encuentran los *Quantun Dots* (Qdots), o las partículas de sílice fluorescentes (a escala micrométrica o nanométrica). En el primer caso, dado que las características emisoras son fuertemente dependientes del estado superficial, llevar a cabo la funcionalización polimérica podría conducir a la extinción de la fluorescencia.¹⁴ Respecto a las NP, los recubrimientos generalmente constan de polímeros neutros como las siliconas

(polisiloxanos), el polietilenglicol (PEG) o la polivinilpirrolidona (PVP), como así también dispersantes o surfactantes dependiendo de la matriz donde sean aplicados.^{15,16,17}

Los métodos conocidos para el crecimiento de polímeros, a partir de la superficie de NP, implican: la quimisorción a la NP de una cadena polimérica a partir de la presencia de un grupo terminal reactivo,¹⁸ el crecimiento del polímero desde la superficie de la NP a partir del monómero enlazado covalentemente a la misma¹⁹ o el crecimiento directo del polímero a partir de la funcionalización de la NP con algún tipo de iniciador, metodología conocida como *"grafting from"*.²⁰ A partir de esta última es posible obtener un mayor control sobre la estructura del polímero crecido.

Dentro de las rutas que siguen la metodología de *"grafting from"* se encuentra el método de Polimerización radicalaria por Transferencia de Átomo (ATRP). Éste es uno de los métodos de síntesis más exitosos para la preparación de polímeros con un predeterminado peso molecular, distribución controlada de pesos moleculares y alto grado de funcionalización en el extremo de la cadena.²¹ En consecuencia, se han reportado numerosos trabajos donde se estudian diversos sistemas poliméricos crecidos a partir de sustratos planos o nanoparticulados mediante el método de ATRP.^{22,23, 24}

En el presente trabajo de tesis, la ruta de síntesis ATRP ha sido la escogida para la funcionalización superficial de los núcleos fluorescentes del NT (NPF), desarrollados en los capítulos previos. Con dicho propósito, se realizó la adaptación de un estudio realizado por Azzaroni et al., respecto a la polimerización de una sulfobetaína, específicamente el hidróxido de [2-(metacrililoiloxi) etil] dimetil (3 - sulfopropil) amonio (MEDSAH) a partir de un sustrato plano.²⁵ Químicamente, una sulfobetaína consta de un grupo sulfonato, portador de la carga negativa, y una amina cuaternaria, portadora de la carga positiva, distanciados por una determinada cantidad de grupos metilenos adquiriendo así una estructura zwitteriónica. En el caso del MEDSAH, la separación entre las cargas está dada por una cadena propílica, como lo indica su nomenclatura (ver figura 5.1).

De manera general el método de polimerización por ATRP se compone de:

NP funcionalizadas con un iniciador: como se indicó previamente las rutas de síntesis denominadas *"grafting from"* requieren de la presencia de un iniciador covalentemente enlazado a la superficie de la partícula. En el método de ATRP el iniciador es un halogenuro orgánico, que en este caso se une con los grupos amino superficiales de las NP formando un enlace amida. El iniciador cumple un rol fundamental en el proceso, dado que porta el átomo (halógeno) que, al transferirse, deja el centro radicalario activo para iniciar la polimerización.

Catalizador: consta de un compuesto metálico unido a un ligando, en este caso CuCl / CuCl₂ y bipyridina, respectivamente. El complejo metálico participa de un proceso redox reversible al aceptar el halogenuro transferido como radical desde el iniciador. A raíz de ello, dicho complejo, debe ser muy selectivo para que sea efectiva la transferencia. La cinética de esta etapa es clave, dado que determina que tan rápido se genera el centro activo y se da inicio a la polimerización. Una iniciación rápida es crucial para obtener polímeros bien definidos con baja polidispersidad.²⁶

Monómero: MEDSAH, al poseer una estructura molecular zwitteriónica fue el seleccionado para sintetizar la cobertura con las cualidades de repelencia deseadas.

En la figura 5.1 se presenta la estructura molecular del monómero MEDSAH junto a un esquema del proceso del sistema de polimerización previamente descrito.

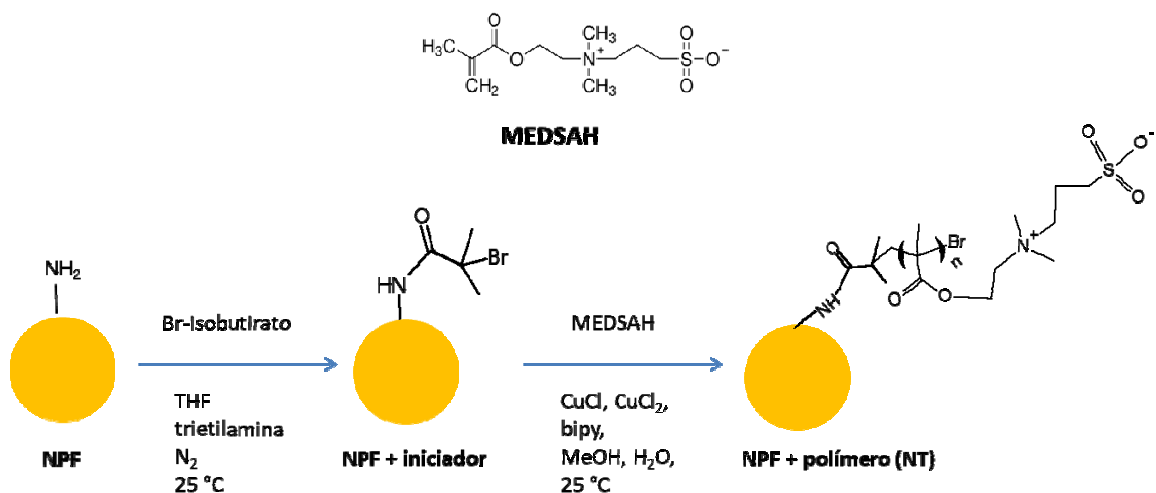


Figura 5.1: Estructura química del monómero, MEDSAH, parte superior y esquema de polimerización, parte inferior.

A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos en el estudio de la ruta experimental de polimerización descrita en la figura 5.1.

5.2 Resultados

El objetivo de este capítulo consiste en conferirle estabilidad coloidal a los núcleos fluorescentes desarrollados (NPF) para un medio acuoso con elevada salinidad. Para ello, siguiendo el método de ATRP, se desarrollaron dos rutas de síntesis, A y B, en las cuales se varió el factor desencadenante de la polimerización. En el primer caso (A) el crecimiento de la cadena de polímero es iniciado a partir de la incorporación de las NP funcionalizadas con Br-isobutirato al medio de reacción. Mientras que, en el segundo caso (B) es la incorporación del monómero la que desencadena el proceso. Adicionalmente, siguiendo la primera ruta experimental se estudiaron tres protocolos, A1, A2 y A3, donde se varió el sistema catalítico incorporando distintas proporciones de Cu(II), 60 %, 10 % y 0 %, respecto a Cu(I) respectivamente.

5.2.1 Ruta de síntesis A

La primera evaluación de los productos de síntesis obtenidos mediante los protocolos A1, A2 y A3 consistió en corroborar la estabilidad coloidal de los mismos en medio salino. Para ello los NT obtenidos fueron dispersados en agua sintética de elevada salinidad, representativa de un pozo modelo de campos maduros, con una salinidad promedio de 21000 ppm (tabla 2.6). En la figura 5.2 se muestran las fotografías de las dispersiones obtenidas para cada producto.

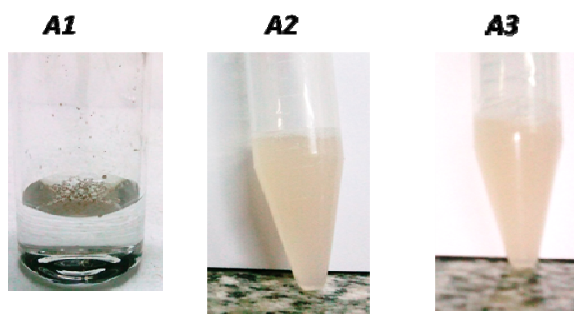


Figura 5.2: fotografías de las dispersiones obtenidas de los NT en agua sintética con una salinidad aproximada de 21000 ppm, representativa de un pozo modelo de campos maduros. De izquierda a derecha productos de los protocolos A1, A2 y A3, respectivamente.

Como puede observarse en las fotografías presentadas en la figura 5.2, a partir de los productos correspondientes a los protocolos A2 y A3 se obtuvieron dispersiones estables, mientras que con el producto correspondiente al protocolo A1 el resultado fue una separación de fases, quedando las partículas sobre la superficie de la fase acuosa.

El Cu(II) tiene la función de moderar la actividad redox catalítica del Cu(I).²⁷ En consecuencia, es probable que la elevada proporción de éste usada en el protocolo A1 (60 % respecto a Cu(I)) haya evitado la activación de los centros radicalarios en la superficie de la NP, inhibiendo el crecimiento del polímero en el tiempo de reacción estudiado. Se obtuvo así un producto no dispersable en medio acuoso con elevada salinidad.

El protocolo A1 fue descartado para el desarrollo de NT hidrofílicos, debido a que el producto resultante (NT-A1) no presentó la estabilidad coloidal deseada en medio acuoso salino. Sin embargo, se corroboró que este producto forma una dispersión estable en tolueno, lo que permitiría su potencial aplicación como trazador hidrófobo.

Descartado el producto de síntesis correspondiente al protocolo A1, se continuó la caracterización sobre los productos obtenidos mediante los protocolos A2 y A3.

Para estudiar la morfología, tamaño y distribución de los NT se efectuó la caracterización de estos mediante las técnicas SEM y DLS. Como referencia se emplearon las nanopartículas fluorescentes sin polímero (NPF). En la figura 5.3 se presentan las imágenes de microscopia

SEM de las partículas sin polímero y las partículas con recubrimiento polimérico, NT, obtenidas por cada protocolo. En la tabla 5.1 se resumen los resultados de SEM y DLS.

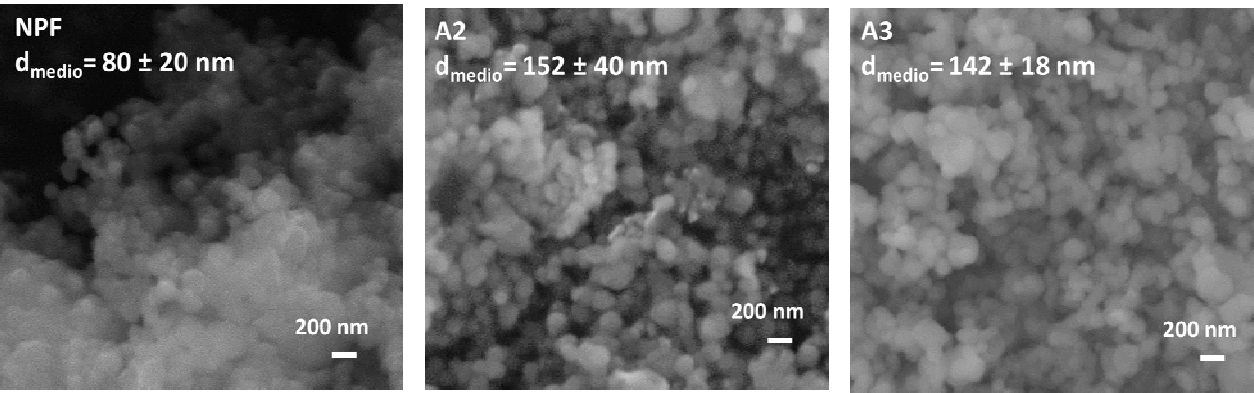


Figura 5.3: imágenes SEM: NPF, NT - A2 y NT - A3, de izq. a derecha respectivamente.

Muestra	d_{medio} (DLS)	d_{medio} (SEM)
NPF	300 nm	80 ± 20 nm
NT-A2	1000 nm	150 ± 40 nm
NT-A3	517 nm	142 ± 18 nm

Tabla 5.1: resumen de resultados obtenidos a partir de la caracterización por SEM y DLS, para las partículas sin polímero (NPF) y los NT obtenidos por los protocolos A2 y A3.

Para estimar el diámetro medio de los NT se analizaron las imágenes de microscopia SEM (figura 5.3) mediante el software Image J, obteniéndose valores muy similares para ambos protocolos (A2 = 150 nm y A3 = 142 nm) y superiores al valor de las partículas sin recubrimiento polimérico (NPF = 80 nm), resultado que corrobora el crecimiento del polímero. Adicionalmente, se observa la preservación de la morfología esférica tras el proceso de polimerización. La diferencia observada entre los diámetros medios obtenidos para ambos protocolos no pareciera indicar un crecimiento diferencial según la ruta seguida. Esto es consecuencia de que las medidas de SEM se llevan a cabo en ultra alto vacío, condición en la cual las cadenas de polímero se encuentran retraídas sobre la superficie de las partículas. Lo que imposibilita dimensionar la extensión de la cobertura.

Los resultados obtenidos a partir de la caracterización por DLS (tabla 5.1) presentan diferencias según el producto analizado. Mediante esta técnica se evalúa el diámetro hidrodinámico de la partícula, es decir, el diámetro que contempla la esfera de hidratación. La cantidad de moléculas de agua que puedan desplazarse junto a la partícula dependerá de las interacciones que se den entre ambas. Las muestras fueron medidas en agua acidulada, pH=2, dado que en dicho medio fue posible dispersar los tres productos (ver capítulo 2). Como consecuencia de la

elevada higroscopicidad del polímero crecido, en estas condiciones, adoptará una conformación extendida incrementando el diámetro de la partícula. El valor obtenido para el protocolo A2 (1000 nm) es indicativo de una posible aglomeración.

Para analizar cualitativamente la presencia del polímero en la superficie del NT, se efectuó la caracterización de los productos mediante XPS. Dado que el monómero, MEDSAH, posee un grupo sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) y una amina cuaternaria ($-\text{NR}_4^+$), se analizaron los niveles S2p y N1s para su identificación. Asimismo, se analizaron los niveles C1s para efectuar correcciones de carga y Si2p para normalizar las áreas. Como patrón se empleó el MEDSAH y como blanco de síntesis, las partículas sin polímero, NPF. En la figura 5.4 se muestran los espectros obtenidos.

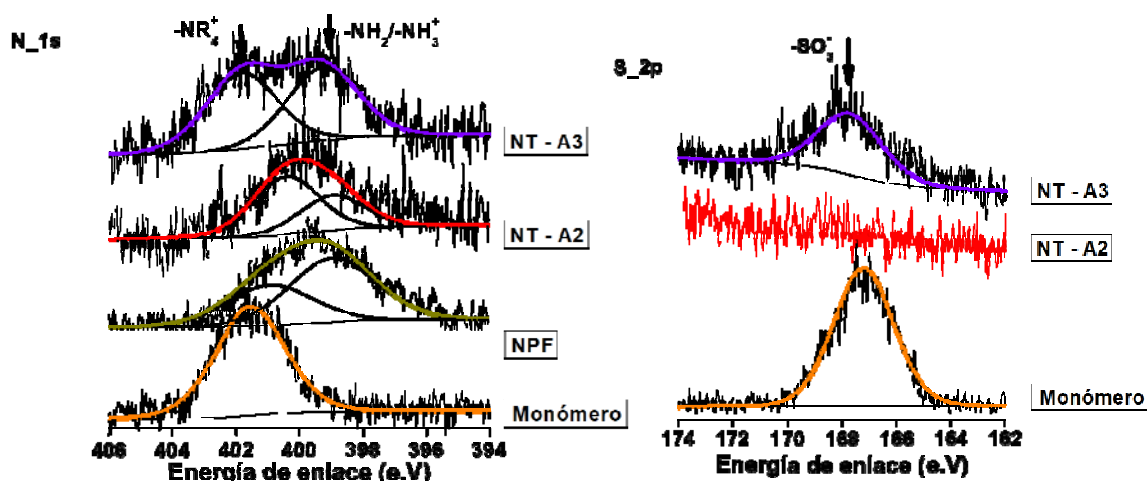


Figura 5.4: espectros XPS representativos del monómero, las partículas sin polímero, NPF, y los NT obtenidos por el protocolo A2 y A3 correspondientes al nivel N1s (izq.) y S2p (der.).

En los espectros XPS representativos correspondiente al nivel N1s (figura 5.4 izq.) se observa que en el monómero sólo está presente la señal característica la amina cuaternaria,²⁸ mientras que en el espectro obtenido a partir de las partículas sin recubrimiento polimérico (NPF) se observa el desdoblamiento de la señal del N1s debido a la especiación amino/amonio.²⁹ Respecto a los espectros correspondientes a los NT, si bien se observa dicho desdoblamiento, se da un desplazamiento de la componente ubicada a mayor B.E. hacia el valor característico de la amina cuaternaria. Siendo mayor el desplazamiento en el espectro obtenido a partir de los NT-A3. Dicho resultado indicaría la presencia de un recubrimiento polimérico más homogéneo para este caso. De todos modos, la cobertura de la superficie de la NP no fue total, dada la presencia de la señal característica de los grupos amino superficiales.

Si bien el desplazamiento de las señales características del nivel N1s es claro, el N ya se hallaba presente en las partículas (cuantificados en el capítulo 3). En consecuencia, con el objetivo de analizar una señal que sólo fuera aportada por la presencia del polímero, se midió el espectro XPS correspondiente al nivel S2p. En este caso no se analizaron las NPF ya que no presentan

ningún grupo con señal en esa región. Al observar los espectros obtenidos (figura 5.4, der.) sólo en el espectro tomado sobre el producto NT-A3 se evidencia la señal correspondiente al grupo sulfonato, presente en el monómero.³⁰

Los resultados obtenidos del análisis de los espectros de XPS no implican necesariamente la ausencia de polímero en el producto NT- A2, sino que probablemente éste haya crecido en menor cantidad. El azufre posee una sección eficaz de absorción muy similar al N,³¹ pero en este último se analizó el corrimiento de una señal preexistente. En el caso del azufre, dado que se incorpora con el polímero, para distinguir su señal tiene que estar presente en una concentración apreciable. Este resultado permitió corroborar lo sugerido a partir de los resultados de DLS, que indicaban posible aglomeración entre las partículas obtenidas a través del protocolo A2. Al poseer una menor cobertura de la superficie, es probable que existan puntos expuestos de la misma que permitan la interacción entre cadenas poliméricas de partículas vecinas, formando cúmulos estables en solución salina.

La ruta experimental correspondiente al protocolo A2 se llevó a cabo incorporando un 10% de Cu(II) al medio de reacción, como ya mencionó éste tiene la función de moderar la actividad redox catalítica del Cu(I). Por lo tanto, su presencia probablemente no permitió que todos los centros iniciadores se activaran como radicales sobre la superficie de la NP, dejando zonas sin polímero. El efecto fue menor que el generado sobre el producto de la ruta de síntesis A1, debido a la menor proporción de Cu(II) usada en este caso. Su ausencia en la ruta experimental A3 evitó tal efecto, dando lugar a un recubrimiento polimérico mayor. A raíz de ello, el protocolo A2 fue descartado como ruta de síntesis para el desarrollo del NT.

Una vez estudiada la química superficial de los NT, se evaluó la emisión de estos. Resulta fundamental que el producto final preserve las propiedades características de fluorescencia, demostradas para las NPF en el capítulo previo.

Para analizar la emisión de los NT luego de la incorporación del polímero, el producto NT-A3 se dispersó en medio salino con trazas de crudo, cuya preparación se detalló en el capítulo 2. Se empleó una concentración de NT de 100 ppm, valor seleccionado de manera tal de obtener una señal intensa, aunque en un ensayo en campo la concentración de producto a utilizar es un orden menor. Se midieron los espectros de emisión de fluorescencia en estado estacionario de la dispersión resultante.

La muestra fue excitada para dos longitudes de onda, una de ellas correspondiente al máximo de excitación de la matriz (290 nm) y la otra al máximo de excitación del fluoróforo (490 nm). En la figura 5.5 se muestran los resultados obtenidos.

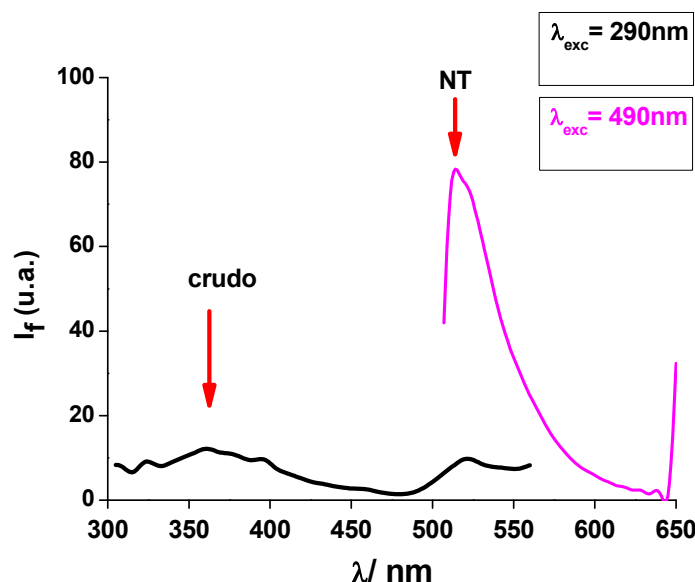


Figura 5.5: espectros de emisión de fluorescencia correspondientes a la dispersión de los NT-A3 en medio salino con trazas de crudo, excitando a 290 nm (negro) y 490 nm (magenta).

En el espectro de emisión obtenido empleando la excitación a 290 nm (curva en negro en la figura 5.4) se observa la señal característica del crudo presente alrededor de 360 nm y la correspondiente a los NT-A3 alrededor de 520 nm. Cuando la dispersión es excitada en el máximo correspondiente al fluoróforo, 490 nm (curva magenta en la figura 4.5), se observa intensificada la señal de los NT, y la emisión del crudo pasa a ser del nivel del ruido. Mediante este resultado, no solo se corroboró la preservación de las propiedades fluorescentes de la sonda, sino también que la señal de los NT es claramente diferenciable de la proveniente de la matriz acuosa. Es decir, es posible resolver la señal de interés respecto del fondo sin emplear técnicas más complejas, como la fluorescencia resuelta en el tiempo.¹⁶

Empleando la misma matriz acuosa con trazas de crudo, se evaluó la respuesta del trazador para distintas concentraciones. Para ello se construyó una curva de calibración, graficando la señal de emisión en función de la concentración de NT. En la figura 5.6 se presentan los resultados obtenidos, tras excitar la muestra con $\lambda_{exc} = 490$ nm.

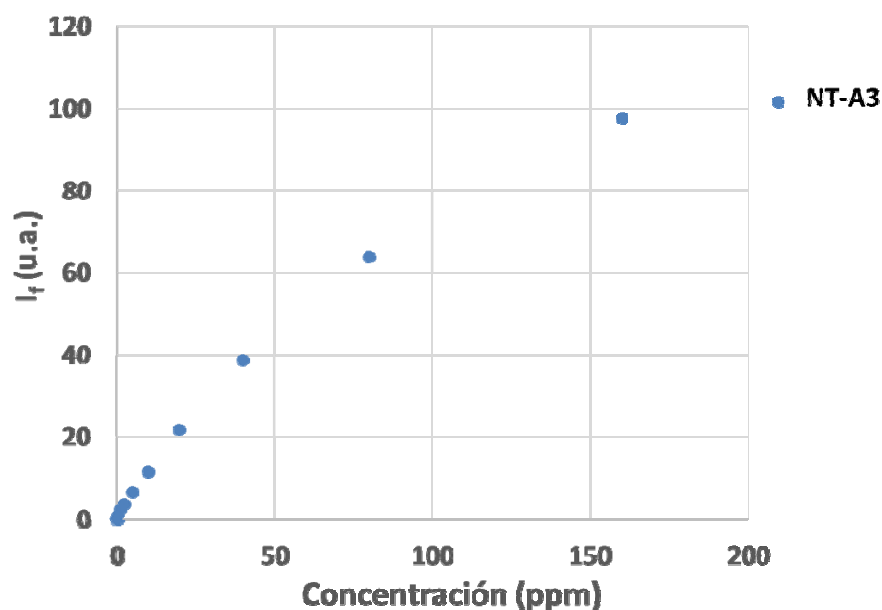


Figura 5.6: curva de calibración, I_f vs concentración obtenida para los NT- A3 en medio salino con trazas de crudo, empleando $\lambda_{exc} = 490$ nm.

Se puede observar en la curva de calibración (figura 5.6) correspondiente a los NT- A3 una respuesta lineal únicamente a bajas concentraciones. A valores superiores a 50 ppm la tendencia se aparta de dicho comportamiento. Dicho resultado que indica que la dispersión obtenida pierde estabilidad en concentraciones elevadas, pese a no verse precipitado a nivel macroscópico.

Por lo tanto, a partir de los resultados discutidos, se concluye que mediante el protocolo A3 se obtuvo un producto con un mayor recubrimiento superficial respecto al producto obtenido por protocolo A2. Sin embargo, dicha cobertura no llegó a ser completa, dejando puntos de la superficie expuestos. Esto último se manifestó mediante la pérdida de linealidad en la curva de calibración a concentraciones superiores a 50 ppm.

Si bien para su potencial aplicación como NT, el rango de concentraciones a emplear sería del orden de 10 ppm o inferior, rango en el que resultaron estables, se busca que la cobertura de la superficie de la partícula sea total. Esto último se debe a que en el reservorio se espera que las partículas no sólo puedan interaccionar entre ellas, sino también con la roca. Pese a que las concentraciones utilizadas en las operaciones sean bajas, se deben considerar todos los escenarios posibles. Con el objetivo de obtener un recubrimiento superficial total de las NPF, se desarrolló una nueva ruta de síntesis, B. En ésta se modificó el orden de agregado de los reactivos al medio de reacción, afectando el factor desencadenante de la polimerización.

5.2.2 Ruta de síntesis B

El objetivo perseguido al desarrollar una ruta alternativa de síntesis fue mejorar el recubrimiento polimérico, ya que en el producto NT-A3 se observó la existencia de puntos expuestos de la superficie. Por ello, se llevó a cabo la ruta de síntesis B, cuya diferenciación principal respecto a la ruta A fue el factor desencadenante de la polimerización. En el primer sistema experimental el monómero fue incorporado en el último paso a un medio de reacción donde ya se encontraban presentes el catalizador y las NP funcionalizadas con el iniciador. En esas condiciones, probablemente algunos centros radicalarios ya se hallaban activados en la superficie de las partículas dejando así disponibles los puntos para enlazar el monómero e iniciar la polimerización. En cambio, mediante la ruta experimental B fueron las partículas funcionalizadas con Br-isobutirato las que se incorporaron como paso final. En este caso, previo a desencadenarse la polimerización, deben transferirse los átomos de Br desde la superficie de las NP, activándose así los centros radicalarios, siendo la cinética del proceso global más controlada. A raíz de esto último, el tiempo de reacción se extendió a 24 h. De esta manera se buscó tener un crecimiento polimérico controlado y uniforme, (detalles experimentales se presentaron en el capítulo 2).

Al igual que se procedió con los productos obtenidos mediante la ruta previa de síntesis (A), la primera evaluación del producto de síntesis fue la estabilidad coloidal a nivel macroscópico en agua salina sintética, con una salinidad aproximada de 21000 ppm. En la figura 5.7 se muestra la fotografía obtenida de la dispersión.



Figura 5.7: fotografía de la dispersión de NT- B en medio acuoso con salinidad aproximada de 21000 ppm.

Como se observa en la figura 5.6 la dispersión de los NT obtenidos mediante la ruta de síntesis B resultaron estables en medio elevadamente salino.

El siguiente paso consistió en el estudio de la morfología y el tamaño de partícula mediante la técnica SEM. En la figura 5.8 se muestra la imagen de microscopia obtenida.

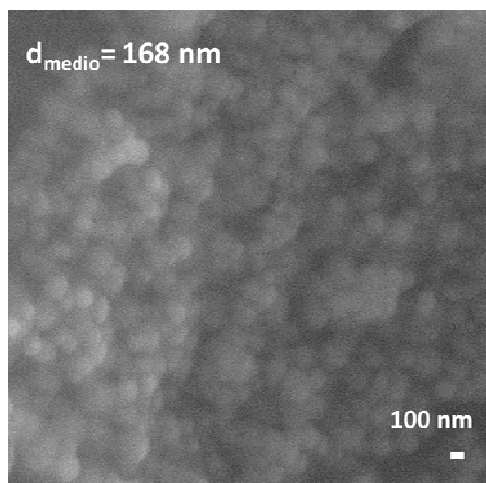


Figura 5.8: imagen de microscopía SEM obtenida para el producto NT- B.

Debido a la gran higroscopicidad de la muestra resultó difícil obtener una mayor resolución de la imagen (figura 5.8), y en consecuencia el diámetro estimado a partir de la misma, 168 nm, está sujeto a dicha limitación. A pesar de ello, se observa homogeneidad morfológica, mayor conservación de la esfericidad tras la polimerización, respecto a los protocolos precedentes, y cierto grado de ordenamiento. Esto último ocurre si la muestra presenta poca dispersión de tamaños.

A partir de la caracterización del producto mediante DLS, en las mismas condiciones experimentales que se emplearon con los productos previos, se obtuvo un radio hidrodinámico de 600 nm. Valor que resulta muy similar al obtenido con los NT- A3: 517 nm.

En base a los resultados obtenidos de la caracterización morfológica, no parece haber diferenciación significativa respecto al producto NT-A3. Para evaluar de manera semi cuantitativa la presencia del polímero se realizó una caracterización, mediante XPS, siguiendo el protocolo de análisis empleado con las muestras previas. En la figura 5.9 se muestran los espectros XPS representativos, correspondientes a los niveles N1S y S2p. Como patrones de referencia se emplearon las partículas sin recubrimiento polimérico, NPF, y el monómero, MEDSAH.

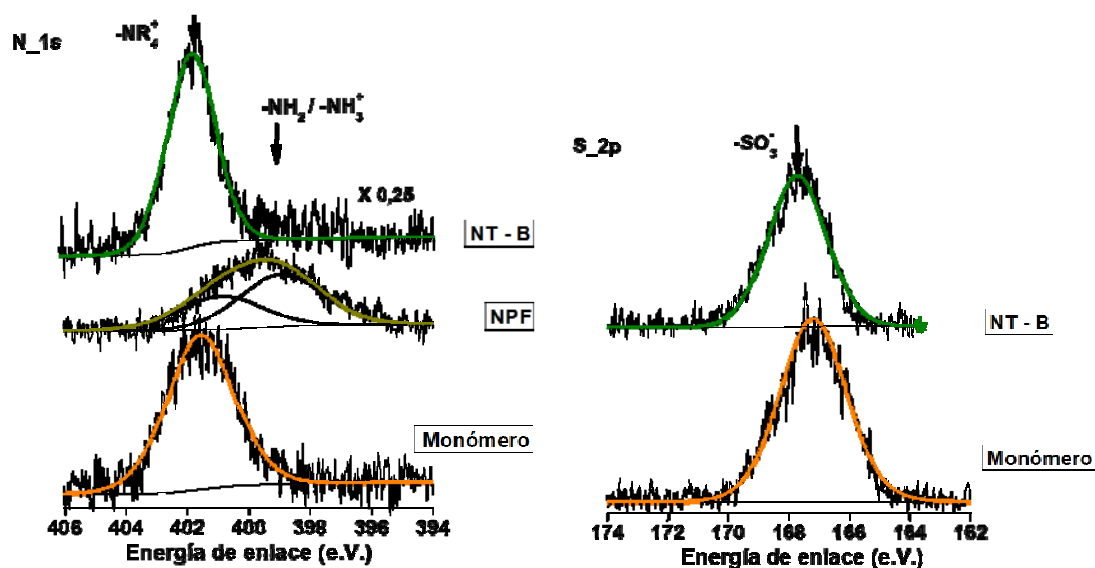


Figura 5.9: espectros XPS representativos correspondiente al monómero, NPF y NT-B para los niveles N1s (izq.) y S2p (der.).

Mediante los espectros XPS de los niveles N1s y S2p (figura 5.9) se corroboró la presencia del polímero en la superficie de los NT a partir de la identificación de las señales características de los grupos sulfonato ($-SO_3^-$)²⁹ y amina cuaternaria ($-N^+$)²⁸ presentes en el monómero. Al analizar el espectro XPS correspondiente al nivel N1s, no se observa el desdoblamiento de señales atribuido a la especiación amino / amonio, que sí se halla presente en el espectro medido sobre las NPF. Adicionalmente, se midió el nivel Si2p, obteniéndose una señal de intensidad considerablemente reducida respecto a la obtenida con los productos NT-A2 y NT-A3.

Los resultados obtenidos a partir de la caracterización por XPS indicarían que la superficie de los NT fue cubierta de manera homogénea por el polímero "tapando" las señales procedentes de la superficie de la partícula. Las cadenas de polímero crecieron en menor extensión, lo que permitió cubrir la totalidad de la superficie expuesta. Cuando la longitud de estas es considerable, cobran relevancia las interacciones entre cadenas vecinas debido a la existencia de un mayor número de puntos de contacto, no permitiendo la cobertura total de la superficie.

Al igual que con los productos de síntesis precedentes, a partir de la profundidad analizada (aproximadamente 10 nm) mediante esta técnica, sólo se identificaron las señales provenientes de la cobertura polimérica.

Para estudiar la emisión de los NT, se efectuó la caracterización del producto mediante la técnica de fluorescencia en estado estacionario. Se construyó la curva de calibración, graficando la señal de emisión en función de la concentración de NT en medio salino con trazas de crudo. En la figura 5.10 se presentan los resultados obtenidos, empleando una excitación de $\lambda_{exc} = 490$ nm.

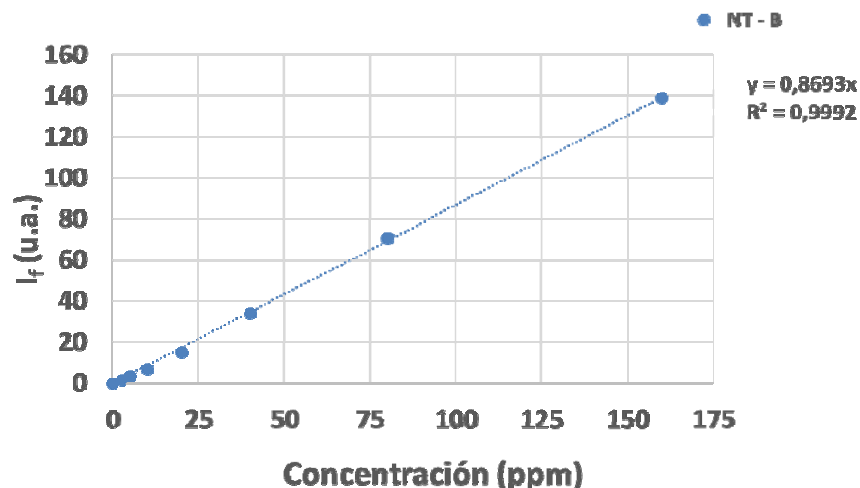


Figura 5.10: curva de calibración, I_f vs concentración obtenida para los NT- B en medio salino con trazas de crudo, empleando $\lambda_{exc} = 490$ nm.

A partir de representación gráfico de concentración de NT vs. intensidad de fluorescencia (figura 5.10) se pudo establecer una correlación lineal entre ambos parámetros, en todo el rango de concentraciones estudiado. El ajuste de los puntos experimentales con una tendencia lineal ($[NT] = 0,8693 \times I_f$, con un valor de $R^2 = 0,9992$) es mayor que la observada para los NT-A3 (figura 5.6). Por lo tanto, es posible medir concentraciones de NT superiores a 50 ppm sin evidenciar desviaciones del comportamiento esperado, extendiéndose de esta manera el rango lineal de trabajo. Tal resultado es consecuencia directa de la estabilidad del producto en la matriz acuosa. El polímero crecido mediante la ruta de síntesis B redujo la interacción entre las partículas evitando que la señal de emisión fluorescente alcance la saturación a concentraciones elevadas. Este efecto no fue logrado con los protocolos anteriores.

Una vez probada la estabilidad del producto desarrollado, NT-B, en la matriz acuosa con elevada salinidad y trazas de crudo, se estudió la estabilidad de este respecto a la temperatura en función del tiempo. Para ello, se diseñó un experimento que consistió en el armado de una serie de dispersiones de trazador en una concentración de 110 ppm, en agua salina sintética (composición dada en el capítulo 2). Las mismas se sonicaron por 15 minutos para homogeneizar el sistema y se llevaron a una estufa con una temperatura de 60 °C, temperatura característica de un pozo modelo de campos maduros del sur argentino. Durante un periodo de cuatro meses se fueron retirando muestras en intervalos de 10 a 15 días, y se evaluó la emisión de fluorescencia de cada una. Como referencia se empleó una dispersión que no fue sometida a la estufa ($t = 0$ días).

En la figura 5.11 se muestran los espectros de emisión obtenidos a lo largo del ensayo, empleando una longitud de onda de excitación de 490 nm. Adicionalmente en un *inset* en la figura se presenta la fluctuación observada en la intensidad de fluorescencia en función de los días de permanencia de la muestra en la estufa.

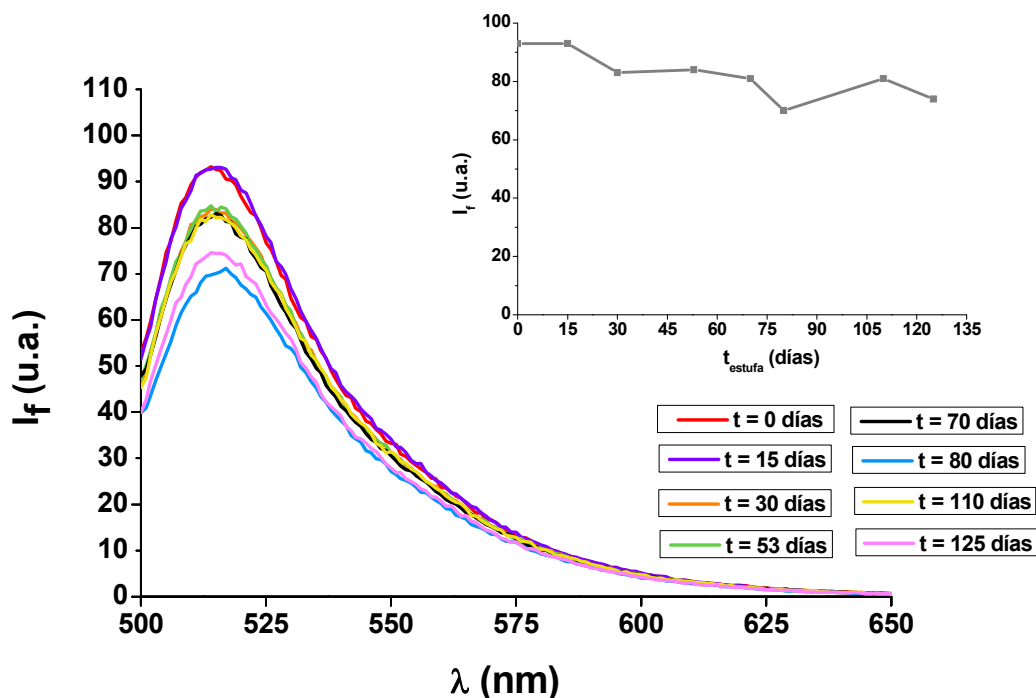


Figura 5.11: espectros de emisión obtenidos a partir de las muestras sometidas al ensayo de estabilidad en una estufa. $\lambda_{exc} = 490\text{nm}$. *Inset*: fluctuación de la intensidad de fluorescencia en función de los días en la estufa.

A partir de los espectros de emisión presentados en la figura 5.11, se observan variaciones en la intensidad máxima de las distintas muestras. Tales diferencias son aleatorias y no parece haber una correlación directa con el tiempo de permanencia en la estufa (figura 5.11, *inset*). Por ejemplo, la muestra retirada a los 80 días presenta una señal de fluorescencia, menor a la correspondiente a la muestra retirada a los 125 días. De todos modos, la tendencia general muestra una disminución en la intensidad de fluorescencia de aproximadamente el 20 %. Probablemente, este resultado se deba a fenómenos de scattering y/o precipitación. En algunas dispersiones se observó la presencia de pequeños cúmulos en suspensión (pese a que todas las muestras se sonicaron previo a tomarse la medida), que podrían corresponderse con la precipitación de los carbonatos presentes en el agua sintética o a cúmulos estables de partículas.

El elevado grado de hidratación del recubrimiento polimérico, sumado a la permanencia del sistema en reposo a lo largo del estudio, podría conducir a la formación de agregados de partículas a partir de la interacción intercatenaria del polímero. De todos modos, en el sistema real los trazadores estarían en continuo movimiento junto al fluido de inyección y en concentraciones mucho menores.

A partir de los resultados obtenidos, se concluye que una dispersión de NT de concentración igual a 110 ppm resultó estable, en las condiciones de sanidad y temperatura representativas de un pozo modelo de campos maduros del sur argentino (21000 ppm y 60 °C,

respectivamente). La intensidad de la fluorescencia presentó una variación de aproximadamente el 20 %, recién luego de un período de cuatro meses y medio.

En base a los resultados obtenidos sobre el conjunto de caracterizaciones realizadas en los NT-B, se concluye que, mediante la ruta alternativa de polimerización, se obtuvo un recubrimiento total de la superficie del NT. El mismo, presentó una mayor estabilidad coloidal frente a la concentración respecto a los productos anteriores (NT-A2 y NT-A3). Esto último además permitió extender el rango lineal de trabajo en la curva de calibración (I_f vs. concentración) por encima de las 50 ppm de trazador en agua salina con trazas de crudo.

Finalmente, de acuerdo con los resultados aquí presentados, podemos concluir que el producto obtenido a partir de la ruta de polimerización B reúne las características buscadas para el NT.

5.3 Conclusiones

El objetivo principal de este capítulo consistió en crecer un recubrimiento polimérico sobre la superficie de los núcleos fluorescentes (NPF) desarrollados en los capítulos previos, para obtener una NP coloidalmente estable en un medio acuoso con elevada salinidad.

Para alcanzar el objetivo enunciado, en primer lugar, se llevaron a cabo tres protocolos de síntesis siguiendo la misma ruta experimental (A1, A2 y A3) entre los cuales se varió la relación $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ en el medio de reacción. En los tres casos, el factor desencadenante de la polimerización fue la adición del monómero al sistema de polimerización. Únicamente, mediante los protocolos A2 y A3 se obtuvieron productos estables en medio salino (figura 5.2). El producto NT – A1 resultó ser estable en medio hidrófobo, a raíz de lo cual fue descartado como potencial NT.

A partir de los resultados obtenidos de la caracterización morfológica de los productos de síntesis mediante las técnicas SEM y DLS (figura 5.3) se corroboró el crecimiento de la cáscara polimérica en ambos casos. Asimismo, dado el elevado valor de diámetro hidrodinámico obtenido para los NT-A2, se estableció la posible interacción interpartícula como consecuencia de un recubrimiento deficiente de la superficie.

Mediante la caracterización química superficial de los productos por XPS (figura 5.4), se analizaron las señales representativas de los grupos químicos presentes en el monómero (sulfonato y amina cuaternaria). A partir de los resultados obtenidos se concluyó que el producto NT-A3 presenta un mayor recubrimiento superficial.

En el caso de los NT-A2, al ser el recubrimiento polimérico menor, las cadenas crecidas posiblemente se hallen más distanciadas entre sí, lo que facilita la interacción entre partículas, razón por la cual la ruta de síntesis A2 fue descartada para el diseño del NT deseado.

Para continuar con la evaluación del producto NT-A3, se llevó a cabo la caracterización de este por la técnica de fluorescencia estacionaria. Se midió su emisión fluorescente en una dispersión acuosa salina con trazas de crudo y pudo corroborarse que su señal se distingue claramente de la procedente de la matriz acuosa (figura 5.5). Luego se construyó una curva de calibración para evaluar su respuesta fluorescente en función de la concentración (figura 5.6), obteniéndose una correlación lineal que se extiende hasta un valor de concentración de 50 ppm. A valores de concentración superiores, la emisión de fluorescencia se desvía del comportamiento lineal hacia un valor constante de saturación. Pese que a nivel macroscópico la dispersión obtenida de los NT-A3 en medio salino resultó ser estable, mediante estos resultados se concluyó que el recubrimiento de la superficie del NT no es total y luego de superar un determinado valor de concentración, estos comienzan a interactuar.

Las diferencias observadas entre los distintos productos de síntesis fueron adjudicadas a la presencia de Cu(II) en el medio de reacción. Éste desempeña el rol de moderar la actividad redox catalítica del Cu(I) . En este caso, en el corto tiempo de polimerización estudiado (15 minutos), su efecto moderador probablemente evite la activación de algunos centros

iniciadores radicalarios en la superficie de las NP, bloqueando así el crecimiento del polímero en esos puntos. La inhibición fue mayor en el caso del protocolo A1 donde se empleó un 60% de Cu(II) respecto a Cu(I). Al reducir la proporción de dicho metal en el medio de reacción, el efecto fue menor. La ausencia de este en la ruta experimental correspondiente al protocolo A3 permitió la obtención de un recubrimiento polimérico mayor, aunque no completo.

Con el objetivo de optimizar el recubrimiento superficial de las partículas, se llevó a cabo una ruta alternativa de síntesis, B, donde se varió el orden de agregado de los reactivos afectando, además, el factor desencadenante de la polimerización. En este caso, el agregado de los núcleos fluorescentes (NPF) funcionalizados con Br-isobutirato fue el desencadenante. El tiempo de reacción se modificó considerablemente (24 h en lugar de 15 minutos), alterando por completo la cinética del proceso.

El producto obtenido mediante la ruta alternativa, NT-B, resultó estable en medio acuoso con elevada salinidad (figura 5.7), lo que resultó indicativo de la presencia de polímero. Dicha presencia se corroboró a partir de la caracterización morfológica mediante las técnicas SEM y DLS (figura 5.8).

A partir de la caracterización química superficial del producto mediante XPS, se demostró que el recubrimiento polimérico fue total. En los espectros obtenidos (figura 5.9) sólo se observaron las señales representativas de los grupos químicos presentes en el monómero, con ausencia de las señales superficiales. Asimismo, mediante el análisis del nivel Si2p se obtuvo una señal con una intensidad considerablemente menor a la obtenida en el análisis de los productos precedentes. Esto es evidencia directa de que el recubrimiento polimérico “tapa” las señales provenientes de la superficie de la NP.

Mediante la caracterización por fluorescencia en estado estacionario se construyó la curva de calibración correspondiente a los NT-B (figura 5.10), obteniéndose una correlación lineal entre la emisión y la concentración de trazador y un rango lineal de trabajo superior al obtenido con los NT-A2. No se observó la saturación de la señal en el intervalo de concentraciones estudiadas. Dicho resultado es consistente con lo obtenido por XPS, respecto al recubrimiento total de la superficie del NT, que se traduce de manera directa en una mayor estabilidad del NT en un medio salino.

Por último, se evaluó la estabilidad de los NT-B en las condiciones de salinidad y temperatura representativas de un pozo modelo de campo maduro del sur argentino. Como resultado se observó una fluctuación aleatoria (aproximadamente de un 20 %) en la emisión fluorescente a lo largo de un periodo de cuatro meses y medio (figura 5.11).

Los resultados expuestos, permiten establecer la ruta de polimerización B como el camino experimental a seguir para obtener el trazador con las cualidades deseadas. La modificación del sistema de reacción, respecto a la ruta previa, permitió obtener un control cinético mayor sobre la síntesis, logrando que las cadenas poliméricas crecieran de manera homogénea y cubrieran la totalidad de la superficie del NT.

Por lo tanto, el producto NT-B, a partir de ahora denominado NT, fue el escogido para llevar a cabo los estudios de performance mediante la evaluación del flujo en medio poroso (etapa final del trabajo de tesis).

A modo de síntesis del desarrollo descrito en este capítulo, en la figura 5.12 se presenta el esquema de las partículas obtenidas para cada protocolo de síntesis.

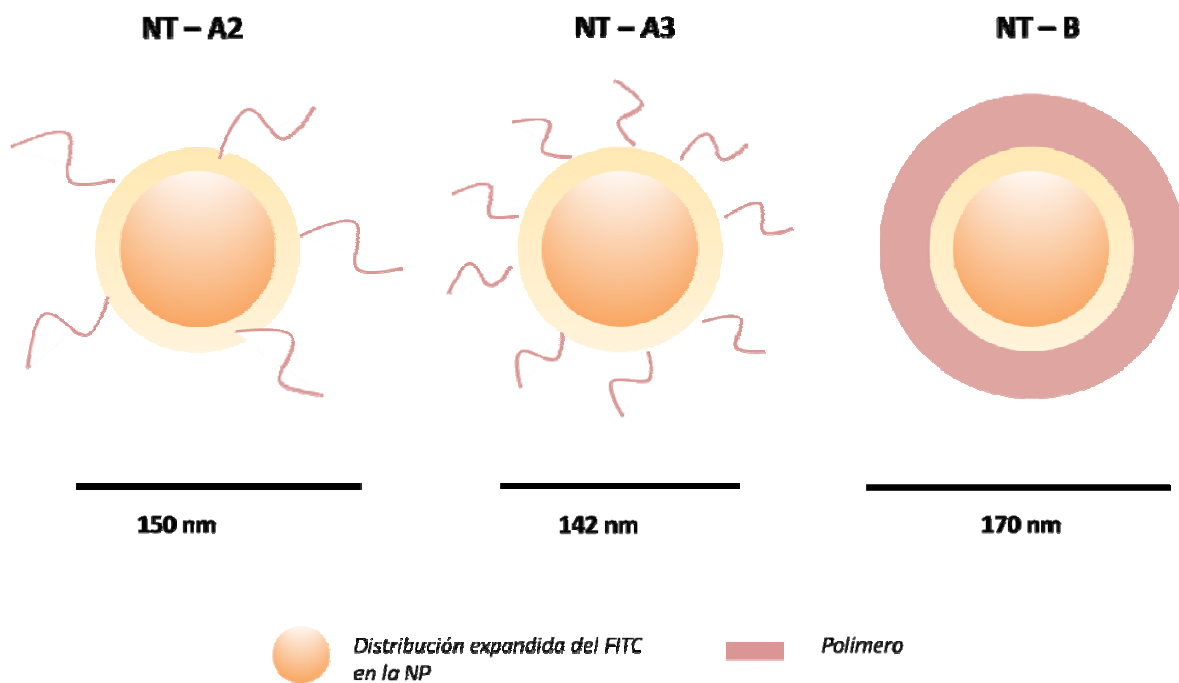


Figura 5.12: esquema de las NP obtenidas mediante cada protocolo de polimerización estudiado.

5.4 Referencias

-
- 1 G. Han, P. Ghosh, V. M. Rotello. *Nanomedicine*, 2, **2007**, 113-123.
 - 2 B. Thierry, L. Zimmer, S. McNiven, K. Finnie, C. Barbé, H.J. Griessert. *Langmuir*, 24, **2008**, 8143–8150.
 - 3 P. Aggarwal, J.B. Hall, C B. McLeland, M.A. Dobrovolskaia, S.E. McNeil. *Adv. Drug Delivery Rev.* 61, **2009**, 428–437.
 - 4 D.F. Moyano, V.M. Rotello. *Langmuir*. **2011**, 27 (17), 10376–10385.
 - 5 B.E. Rabinow, Y S. Ding, C. Qin, M.L. McHalsky, J.H. Schneider, K.A. Ashline, T. L. Shelbourn, R.M. Albrecht. *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* 6, **1994**, 91-109.
 - 6 S.L. West, J.P. Salvage, E.J. Lobb, Lobb, S.P. Lobb, N.C. Billingham, A.L. Lewis, G.W. Hanlon, A.W. Lloyd. *Biomaterials*. 25, **2004**, 1195–1204.
 - 7 G.W. Jia, Z.Q. Cao, H. Xue, Y.S. Xu, S.Y. Jiang. *Langmuir*, 25, **2009**, 3196–3199.
 - 8 K. Matsuura, K. Ohno, S. Kagaya, H. Kitano. *Macromol. Chem. Phys.* 208, **2007**, 862–873.
 - 9 Joseph B. Schlenoff. *Langmuir*, **2014**, 30, 32, 9625–9636.
 - 10 J. A. Callow, M. E. Callow. *Nature Communications* 2, Article number: 244, **2011**.
 - 11 M.S. Bretscher, M.C. Raff. *Nature*. **1975**, 258 (5530), 43– 49.
 - 12 H. Ladenheim, H. Morawetz. *J. Polym. Sci.* **1957**, 26 (113), 251– 254.
 - 13 R. Hart, D. Timmerman. *J. Polym. Sci.* **1958**, 28 (118), 638– 640.
 - 14 M. Grabolle, S. Cavaliere-Jaricot, R. Nitschke, T. Nann. *Nature Methods*. **2008**, 5, 763–775.
 - 15 C. Serres-Piole, N. Moradi-Tehrani, R. Lobinski, H. Preud'homme. *J. Chromatogr. A.* **2011**, 1218, 5872–5877.
 - 16 N. Agenet, P. Perriat, T. Brichart, N. Crowther, M. Martini, O. Tillement. *Society of Petroleum Engineers*. **2012**, SPE 157019.
 - 17 Z. Hu, S.M. Azmi, G. Raza, P.W.J. Glover, D. Wen. *Energy Fuels*, **2016**, 30 (4), 2791–2804.

-
- 18 Bridger, K.; Fairhurst, D.; Vincent, B. J. *Colloid Interface Sci.* 68, **1979**, 190-195.
- 19 Jethmalani, J. M.; Ford, W. T. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2138-2146.
- 20 Prucker, O.; Ruhe, J. *Macromolecules* **1998**, 31, 592-601.
- 21 *Controlled Radical Polymerization Guide*. Sigma-Aldrich, **2012**.
- 22 K. Matyjaszewski, P.J. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B.B. Luokala, T.M. Siclovan, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, T. Pakula. *Macromolecules*. 32, **1999**, 8716-8724.
- 23 T. von Werne, T. E. Patten. *J. Am. Chem. Soc.* 123, **2001**, 7497-7505.
- 24 Webster, O. W. *Science*. **1991**, 251, 887-893.
- 25 O. Azzaroni, A. A. Brown, W. T. S. Huck. *Angew. Chem. Int.* 45, **2006**, 1770-1774.
- 26 A. J. Dávila Mendoza, A. Sáenz Galindo, C. Pérez Berumen. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 14, 3, **2013**
- 27 K. Matyjaszewski, P. Miller, N. Shukla, B. Immaraporn, A. Gelman, B. Luokala, T. Siclovan, G. Kickelbick, T. Vallant, H. Hoffmann, T. Pakula. *Macromolecules*. **1999**, 32, 8716-8724.
- 28 S. Chen, S. Chen, S. Jiang, M. Xiong, J. Luo, J. Tang, and Z. Ge. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 3, 4, **2011**, 1154-1162.
- 29 I. George, P. Viel, C. Bureau, J. Suski, G. Lecayon. *Surf. Interface Anal.* **1996**, 24, 774.
- 30 Base de datos NIST: <https://srdata.nist.gov/xps/selEnergyType.aspx>.
- 31 C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. **1979**. Perkin-Elmer corporation.

Capítulo 6

Ensayos de flujo en medio poroso



En este capítulo se presentan los ensayos de flujo realizados a escala de laboratorio con el objetivo de evaluar la performance de los productos desarrollados (NPF y NT) a lo largo del trabajo de tesis. Se discuten los resultados de migración obtenidos en una roca modelo. Asimismo, se discute la selección y comportamiento de un trazador ideal (no retenido) usado como sistema de referencia. Mediante la medida del índice de refracción se evalúa el trazador no retenido y mediante la técnica de fluorescencia molecular se detectan y cuantifican los productos de interés.



Nomenclatura empleada en este capítulo

NP: nanopartículas

NPF: nanopartículas fluorescentes sin recubrimiento polimérico

NT: nanotrazador, NPF con recubrimiento polimérico

Zwitteriónico: que posee una carga positiva y una negativa de manera permanente, no dependiente del pH

Vp: volumen poral

n: índice de refracción

I_f: intensidad de fluorescencia

plug: muestra de roca cilíndrica, de dimensiones específicas, utilizada en los ensayos de flujo

Core-holder: contenedor cilíndrico de acero inoxidable donde se coloca y confina el plug en los ensayos de flujo

Postflush: barrido con solución salina posterior a la inyección del NT

6.1 Introducción

El principal requisito que debe cumplir un Nanotrazador (NT) para poder ser aplicado en ensayos de campo es que pueda recorrer la distancia establecida entre los pozos de testeo (inyector/productor) sufriendo una retención mínima o nula. Para poder evaluar el comportamiento de los NT en medio poroso, resulta fundamental realizar los ensayos de flujo a escala de laboratorio. En tales estudios se emplea una roca modelo que simula el medio poroso del reservorio.

La creciente aplicación de la nanotecnología en diversas áreas, entre ellas, las ciencias ambientales orientada hacia la remediación de suelos o el tratamiento de aguas contaminadas, ha llevado a que diversos autores se focalicen en el estudio de migración de Nanopartículas (NP) en medios porosos.^{1,2,3,4}

En la industria del petróleo el uso de NP ha atravesado todas las etapas comprendidas en la explotación de un yacimiento, desde la exploración y perforación hasta la producción y refino.^{5,6,7,8} Sin embargo, comprender los mecanismos que gobiernan la movilidad de las NP en medio poroso y su interacción con los fluidos presentes en el reservorio es muy complejo. J. Wu ha reportado el efecto de la presencia de NP de sílice en el flujo de fluidos bifásicos (agua-crudo) a través de nano canales, concluyendo que las NP interaccionan con la pared de la formación reduciendo el diámetro del canal y acelerando el flujo de las fases.⁹ S.W. Jeong ha observado que la migración y precipitación de NP de óxido cúprico (CuO) depende de la velocidad de flujo como así también de la presencia de surfactantes en la fase acuosa.¹⁰ Por su parte, T. Zhang ha reportado el estudio de flujo en medio poroso de NP de sílice y óxido de hierro para ser empleadas como agentes de estabilización de emulsiones en procesos EOR, logrando minimizar la interacción con la roca a partir de la selección del recubrimiento superficial adecuado.¹¹ Najafiazar ha investigado las propiedades de transporte de NP de sílice funcionalizadas en rocas modelo de distinta permeabilidad, obteniendo grados de retención variables, según la roca y el fluido de inyección empleados.¹² Un estudio similar al de Najafiazar fue desarrollado por E. Rodríguez, donde se evaluó el efecto de la funcionalización superficial de NP de sílice frente a los mecanismos de retención en medio poroso.¹³

Determinar las propiedades de flujo de las NP en rocas constituye un estudio complejo. Pese a la gran diversidad de trabajos reportados, los mecanismos que gobiernan la migración y retención de estas aún no se comprenden en su totalidad. En el capítulo 1 se describió que la roca está compuesta por una compleja red de poros y gargantas porales de tamaños que abarcan desde los nanómetros a los micrómetros, según la formación considerada.¹⁴

Las NP pueden retenerse en la roca a raíz de diversos mecanismos: entrapamiento mecánico, log-jamming, volumen poral inaccesible y adsorción.¹⁵ El primero ocurre si el diámetro hidrodinámico de las NP es mayor al correspondiente a la distribución de poros y gargantas porales. El log-jamming, también representa un entrapamiento, pero aún cuando el diámetro de las partículas es inferior al de los canales porales, y se debe a un mecanismo más complejo donde tiene relevancia la aceleración del fluido en las gargantas porales, sección en la cual el canal sufre una reducción de diámetro. El efecto es similar al del “cuello de botella”. Respecto al volumen poral inaccesible, tiene lugar una exclusión de las partículas por tamaño

(análogo a lo que ocurre en un lecho cromatográfico) y se genera una “filtración” de las mismas. Algunas partículas avanzan y otras quedan impedidas de hacerlo. Por último, la adsorción, reversible o irreversible, se origina debido a las interacciones de tipo fisicoquímicas entre las partículas y las paredes internas de los canales porales. En dicho caso, no sólo es relevante la naturaleza química, sino también el área superficial de cada componente, partícula y volumen de grano de la roca. A menor diámetro de grano, mayor será el área expuesta para interactuar.

Los ensayos de flujo a escala de laboratorio realizados para estudiar la movilidad de NP en rocas modelo son análogos a los realizados para los estudios de transporte de polímeros en medio poroso (norma API RP63). Si bien el comportamiento de una red macromolecular difiere sustancialmente del de una NP, los principios y objetivos del ensayo son similares. Se evalúa la recuperación del material en estudio luego de ser inyectado, en un fluido determinado, a través de una muestra de roca modelo, bajo condiciones experimentales controladas. Como se mencionó en el capítulo 1, en los ensayos de flujo se emplea una roca modelo de afloramiento de tipo Bentheimer (que simula la formación del reservorio). Esta resulta ideal para los estudios a escala de laboratorio dada su continuidad lateral y estructura homogénea.¹⁶

Para poder analizar las curvas obtenidas a partir de los ensayos de flujo de las NP en la roca es fundamental disponer de una curva de referencia, es decir, la obtenida al inyectar un trazador ideal que no sufra ningún tipo de interacción con el medio. Comparando las características de ambas curvas se obtiene información valiosa para el diseño de pruebas en campo.^{17,18}

En la figura 6.1 se muestran las curvas de recuperación obtenidas por Lecoanet et al., en el estudio de flujo de ocho tipos de NP de distinta naturaleza química: sílice, anatasa (TiO_2), ferroceno (compuesto organometálico de Fe), alumina, fullerol (fullereno, C_{60} , hidroxilado), clusters de fullerenos ($n\text{-C}_{60}$) y nanotubos de carbono de pared simple.

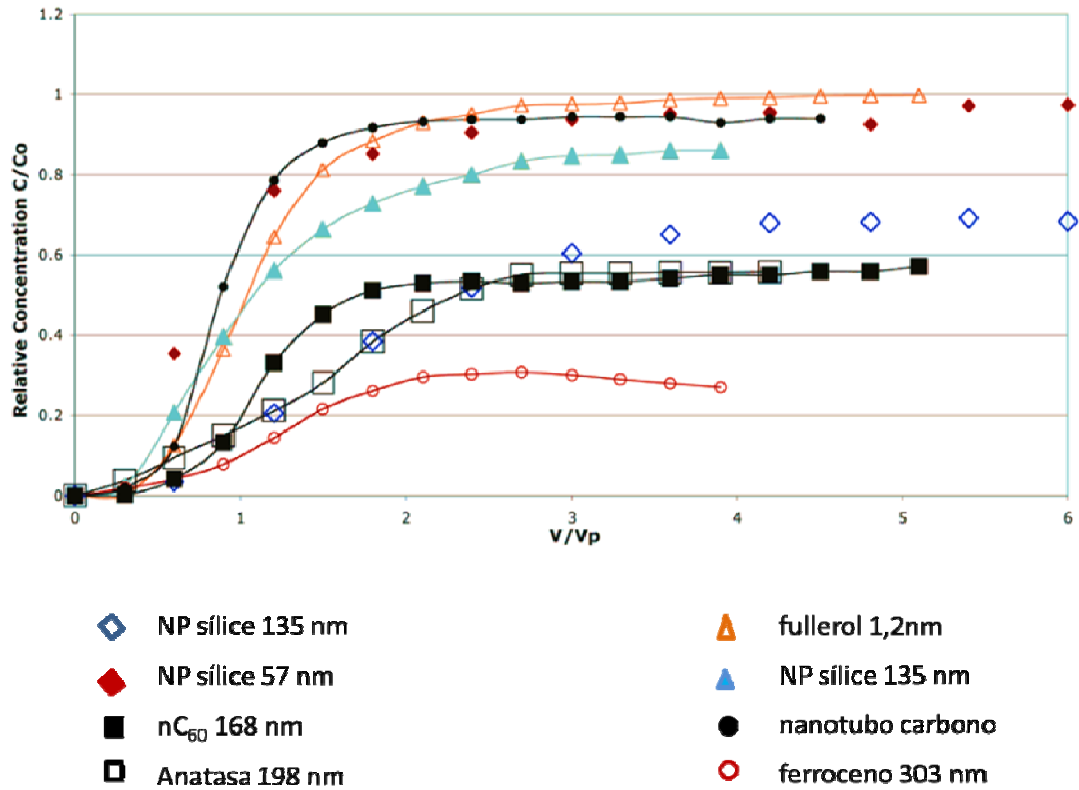


Figura 6.1: curvas de recuperación reportadas para NP de distinta naturaleza química, Lecoanet et al..¹⁹

En la figura 6.1 se ilustran las curvas de recuperación obtenidas a partir de los ensayos de flujo en medio poroso de ocho tipos de NP. En el eje de las ordenadas se representa la relación entre la concentración correspondiente a la dispersión de NP antes y después del paso por la roca, C y C_0 , respectivamente, mientras que en el eje de las abscisas se representa la relación entre el volumen inyectado, V , y el volumen poral de la muestra, V_p . El *plateau* alcanzado en la señal relativa, variable según el nanomaterial en estudio, es indicativo del máximo de recuperación obtenido. Esta figura no sólo busca mostrar las características típicas de una curva de recuperación resultante de un ensayo de flujo, sino también destacar la influencia tanto del tamaño como de la naturaleza química de la NP en la respuesta obtenida. Como se discutió previamente, cada nanomaterial constituye un sistema de estudio diferente.

El objetivo específico de este capítulo es evaluar la migración del NT desarrollado, a través de una roca modelo de tipo Bentheimer, en condiciones de elevada salinidad y presión de confinamiento, análogas a la de los pozos de interés. Se busca así obtener información respecto a la migración y retención del NT en condiciones de laboratorio que representen de forma aproximada al reservorio natural.

6.2 Resultados

La instancia final del presente trabajo de tesis consistió en evaluar la migración de los NT desarrollados a través de una roca modelo de tipo Bentheimer. Los ensayos de flujo de realizaron en dos etapas, la primera de ellas consistió en definir y evaluar la respuesta de un trazador no retenido, es decir, un trazador que migre en la roca de manera ideal sin presentar ningún tipo de interacción. La curva de recuperación obtenida a partir del mismo fue empleada como referencia para el análisis de las curvas de recuperación obtenidas con el NT.

La segunda etapa consistió en los estudios de flujo del NT. En primer lugar, se realizó una serie de ensayos con el objetivo de evaluar el efecto de la concentración de NT inyectado y poder así determinar la concentración de inyección óptima. Luego se estudió de manera detallada la curva de recuperación obtenida a partir de la inyección del NT en la concentración óptima.

Como se describió en el capítulo 2, luego de acondicionar las rocas (*plugs*) se midió la porosidad y permeabilidad de estos. La medida de permeabilidad permite corroborar si la muestra se acondicionó de manera correcta: si los valores obtenidos presentan discrepancias respecto a los reportados, podría ser indicativo de la presencia de obstrucciones, canalizaciones o mal lavado de la roca. Con todos los plugs destinados a los ensayos se obtuvo el mismo valor de permeabilidad de 1200 mD, coincidente con el reportado para rocas de tipo Bentheimer.¹⁶ Por otro lado, la determinación del volumen poral, V_p , permitió establecer los volúmenes a inyectar en los ensayos, dado que es necesario asegurar que todo el volumen accesible de la roca sea impregnado por el fluido. La porosidad medida para todas las muestras fue del 23 %, valor esperado para este tipo de roca. Conociendo la porosidad y volumen del plug, medido con calibre, se calculó el V_p (ecuación 1.1) obteniendo un valor de 10 ml.

A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos.

6.2.1 Trazador ideal, no retenido

Al igual que ocurre en los métodos cromatográficos, para poder interpretar el avance de un dado analito en una matriz porosa (o lecho cromatográfico) debe compararse frente a la migración, en el mismo medio y bajo las mismas condiciones experimentales, de un analito ideal que no sufra ningún tipo de retención.

El trazador ideal por excelencia es el agua tritiada ($^3\text{H}_2\text{O}$), dado que simplemente es una molécula de agua radioactiva.²⁰ Sin embargo, no es trivial su uso ya que se requieren cuidados y conocimiento especial para la manipulación de material radioactivo como así también poseer un contador de centelleo para su detección. Es por lo que, en este trabajo se propuso como trazador no retenido el seguimiento de un pulso de salinidad. La salinidad de una solución está determinada por los iones presentes en la misma, dado que estos poseen diámetros hidrodinámicos pequeños en comparación con los tamaños porales de la roca, es de esperar que su migración a través de ella sea ideal. Tampoco se esperaría retraso a causa de posibles intercambios iónicos, dado que el contenido de arcillas de la roca empleada (Bentheimer) es

muy bajo o nulo. El seguimiento de la salinidad del efluente colectado en los ensayos se realizó mediante la medida del índice de refracción.

Para evaluar la sensibilidad de la medida del índice de refracción, se realizaron una serie de pruebas con el objetivo de estudiar el efecto generado en el mismo por la variación de salinidad, presencia de crudo y de NT en la solución. Para el primer caso, se construyó una curva de calibración a partir de soluciones acuosas de salinidad variable a las cuales se les midió el índice de refracción, n . En la figura 6.2 se presenta el gráfico obtenido para la medida del índice de refracción.

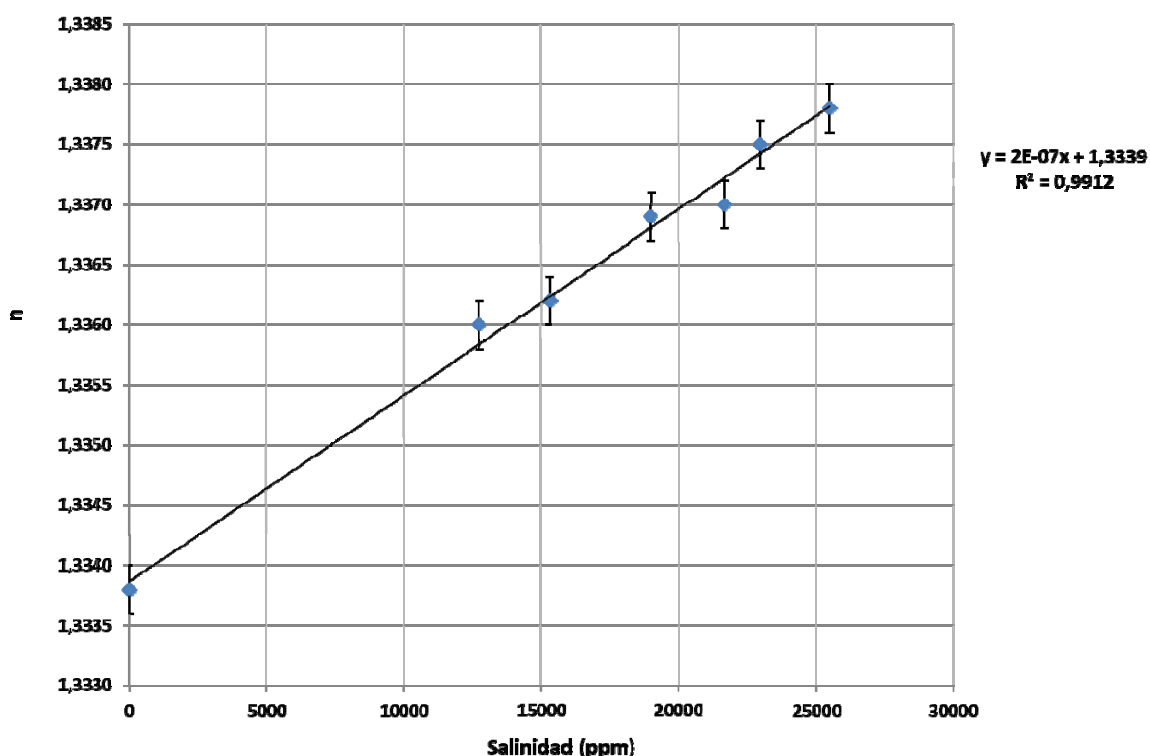


Figura 6.2: curva de calibración obtenida a partir de la medida del índice de refracción, n , en soluciones de salinidad variable.

Como se observa en el gráfico mostrado en la figura 6.2, existe una correlación lineal entre el índice de refracción, n , y la salinidad de la solución (ajuste representado por la recta $Y = 2 E-07 X + 1,3339$, con un $R^2 = 0,9912$). Las barras de error se corresponden con la precisión del instrumental (0,0002).

Una vez establecida la sensibilidad del método respecto a la variación en la concentración de sales en solución, se evaluó el efecto generado por la presencia de NT y de trazas de crudo. Para el primero se tomaron tres valores de salinidad, distribuidos a lo largo de la curva de calibración, y se añadió la misma concentración de NT en los tres casos, 109 ppm. La concentración escogida de NT fue la máxima a emplear en los ensayos de flujo. Se compararon

los valores del índice de refracción de tales dispersiones (n_c/NT) con las previamente medidas sin NT (n_s/NT). En la tabla 6.1 se muestran los resultados obtenidos.

Salinidad (ppm)	[NT] (ppm)	n_c/NT	n_s/NT
22946	109	1,3377	1,3376
17095	109	1,3368	1,3368
11473	109	1,3358	1,3359

Tabla 6.1: resultados obtenidos de las medidas de índice de refracción de soluciones salinas con NT (c/NT) y sin NT (s/NT).

Los resultados obtenidos que se presentan en la tabla 6.1, indican que la presencia del NT en concentración cercana a las 100 ppm no genera variación en el valor del índice de refracción medido. Adicionalmente, se evaluó la presencia de trazas de crudo preparando las dispersiones de acuerdo con el protocolo descrito en el capítulo 2. A partir de lo cual, se concluyó que la presencia de crudo tampoco afecta el valor del índice obtenido para la solución salina.

Por lo tanto, los resultados expuestos demuestran que la medición del trazador no retenido puede realizarse mediante la determinación del índice de refracción, empleando un equipo portátil muy sencillo de operar.

Luego de establecer la técnica analítica para la detección del trazador no retenido (pulso de salinidad), se procedió a evaluar su migración a través de la roca. Para ello, se realizó un ensayo de flujo empleando el sistema experimental descrito en el capítulo 2. Se colocó en el *core-holder* un *plug* saturado en agua salina de 9000 ppm y se confinó a una presión de 650 psi. Luego, a un caudal constante de 1 ml/min, se inyectaron 20 ml (2 volúmenes porales) de la misma solución salina, para asegurar la saturación (registrando el valor de n del eluyente), y posteriormente se inyectó la solución salina de 21000 ppm (sin NT). Tras correr a caudal constante aproximadamente 130 ml (13 volúmenes porales) de solución se finalizó el ensayo, barriendo nuevamente con la solución de 9000 ppm, para restaurar las condiciones iniciales del *plug*. Se midió el índice de refracción de todas las fracciones colectadas. En la figura 6.3 se muestra la curva de recuperación.

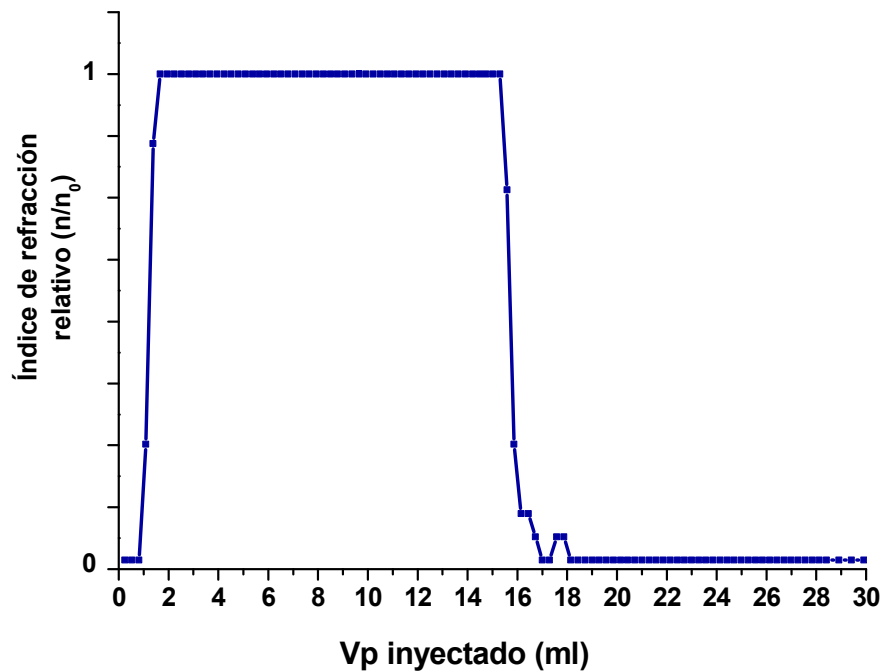


Figura 6.3: curva de recuperación del trazador no retenido obtenida a partir del ensayo de flujo en roca.

A partir de la curva de recuperación obtenida del seguimiento de la salinidad del efluente (figura 6.3), se concluye que efectivamente la variación en la concentración de sales en la solución inyectada presenta un comportamiento análogo al de un trazador no interactuante con la roca.¹² Inicialmente, el plug se encuentra saturado en agua de salinidad 9000 ppm, luego de la inyección de un volumen poral de agua salina 21000 ppm, la señal relativa alcanza el valor unitario. Al cambiar la salinidad de la solución inyectada, de 21000 a 9000 ppm, la señal relativa retoma a su valor inicial. Esto concuerda con el comportamiento reportado para un trazador ideal.^{21,22} Es decir, la variación en el valor de la señal relativa no es paulatina, sino que sucede de manera inmediata al modificar la composición de la solución que ingresa al sistema.

A partir de los estudios realizados, se concluye que el pulso de salinidad cumple los requisitos de un trazador ideal no retenido. Adicionalmente, se corroboró que la medida del índice de refracción de las fracciones eluidas resulta una técnica adecuada para su detección.

6.2.2 Nanotrazador, resultados de los ensayos de flujo

Empleando el sistema experimental descrito en el capítulo 2, se realizaron una serie de estudios con el objetivo de analizar y comprender la movilidad del producto desarrollado a través de la roca, en un medio con elevada salinidad, en Condiciones similares a las del reservorio natural.

En un primer estudio, se evaluó la migración de las NP fluorescentes sin recubrimiento polimérico (NPF) descritas en el capítulo 4. Para ello, se empleó una dispersión de NPF con una concentración de 10 ppm.

Como se describió en el capítulo 2, los *plugs* empleados en los ensayos de flujo fueron saturados con agua sintética con una salinidad de 9000 ppm, y los productos a evaluar, NPF y NT, se inyectan dispersos en agua sintética de igual composición, pero con mayor salinidad, 21000 ppm (tabla 2.6). A raíz de ello, es posible hacer un seguimiento simultáneo de la salinidad (trazador no retenido) y de las partículas inyectadas, esto permite comparar las curvas de recuperación obtenidas para cada uno.

Una vez preparada la dispersión de NPF, se montó el sistema experimental. Para lo cual uno de los *plugs*, previamente saturado, se colocó en el *core-holder* y se confinó a una presión de 600-650 psi. Luego el contenedor de la bomba se cargó con la solución de 9000 ppm de salinidad y tras purgar todas las conexiones (no debe ingresar aire en la roca), se inyectó dicha solución por un periodo de aproximadamente 1 h, con el objetivo de corroborar la saturación del *plug*. Se empleó un caudal de 1 ml/min y se midió el índice de refracción en las fracciones colectadas, como se explicó en la sección anterior. Posteriormente, se pausó el flujo y se cargó el contenedor de la bomba con la dispersión de NPF, se purgaron las conexiones y se continuó con el ensayo, manteniendo el caudal. Luego de inyectar aproximadamente 140 ml de la dispersión de NPF, se pausó nuevamente el flujo y se cargó la bomba con la solución acuosa de 9000 ppm de salinidad, para realizar el *postflush* sin el pasaje de partículas, manteniendo el caudal. En todas las fracciones colectadas se midió el índice de refracción (trazador no retenido) y la emisión de fluorescencia (NPF).

En la figura 6.4 se muestra la curva de recuperación obtenida. La respuesta del trazador no retenido se representa mediante líneas punteadas. La curva de avance de las NPF se obtiene graficando la intensidad relativa de fluorescencia (I/I_0) vs. el V_p inyectado, siendo I_0 la emisión de la solución cargada en el contenedor de la bomba e I la emisión correspondiente a la fracción de eluyente colectada.

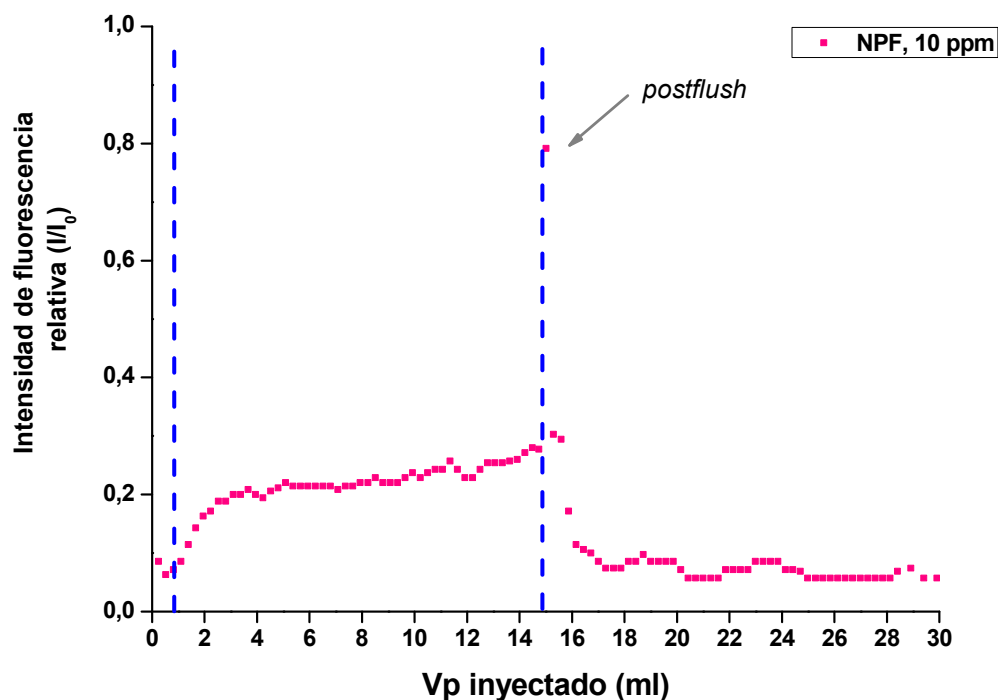


Figura 6.4: curva de recuperación obtenida para las NPF sin recubrimiento polimérico (rojo).
Respuesta de trazador ideal (azul).

Como puede observarse en la curva de recuperación obtenida para las NPF (figura 6.4), la migración de estas a través de la roca indica un grado apreciable de retención. La curva presenta un retraso inicial, respecto al trazador ideal, y luego se alcanza el *plateau* en el valor de fluorescencia relativa en aproximadamente 0.27. Ambos resultados sugieren algún tipo de interacción entre las partículas y la roca. La misma puede ser de carácter reversible o irreversible. Si fuera el primer caso, en el *postflush*, donde sólo se inyecta solución salina, el área bajo la curva obtenida debería compensar el faltante observado durante el pasaje de las NPF. Pero como puede apreciarse en la región final de la curva de recuperación, esto no fue así. Adicionalmente, el abrupto incremento de la fluorescencia relativa al iniciar el *postflush* podría deberse a la expulsión de partículas que estaban siendo acumuladas con cual, podría haber una combinación de fenómenos reversibles e irreversibles de retención.

Para poder estimar el grado de recuperación, se realizó el cálculo de balance de masa, a partir de la conversión de la señal de fluorescencia en concentración de NPF mediante el empleo de una curva de calibración. Para este cálculo se debió asumir que la distribución de las moléculas de fluoróforo es la misma en todas las partículas. Esto representa una aproximación y el resultado obtenido está sujeto a ella. El valor de recuperación estimado fue de aproximadamente un 16 %.

Sin embargo, es posible que si se extiende el ensayo a una escala temporal mayor pueda “barrerse” la totalidad de NPF, dado que la señal relativa de fluorescencia no alcanzó el valor de cero, con lo cual en ningún momento se detuvo la recolección de partículas.

El segundo estudio realizado consistió en evaluar la migración de las NP fluorescentes con recubrimiento polimérico (NT) desarrolladas en el capítulo 5. Para ello, se procedió en dos etapas. En la primera de ellas, se efectuó un análisis de la movilidad del NT en función de la concentración, considerando la estabilidad coloidal conferida por el polímero en medios elevadamente salinos. Se ensayaron dispersiones acuosas con salinidad de 21000 ppm y concentración de NT de 70, 35 y 10 ppm (detalles de preparación en el capítulo 2).

El ensayo se realizó siguiendo el mismo protocolo, previamente detallado, que fue empleado para el estudio de las NPF sin recubrimiento polimérico. Luego de corroborar la saturación de los plugs en agua salina con 9000 ppm, constatando el valor del índice de refracción del efluente, se inyectaron aproximadamente 11 volúmenes porales de agua con 21000 ppm de salinidad y una dada concentración de NT. Posteriormente, se inyectó la solución acuosa de 9000 ppm de salinidad, a un caudal mayor para asegurar el barrido del producto inyectado. En todas las fracciones colectadas se midió el índice de refracción y la emisión de fluorescencia. El procedimiento se repitió para las tres concentraciones establecidas (70, 35 y 10 ppm), destinando un *plug* a cada ensayo.

En la figura 6.5 se muestran las curvas de recuperación obtenidas para cada concentración de NT ensayada.

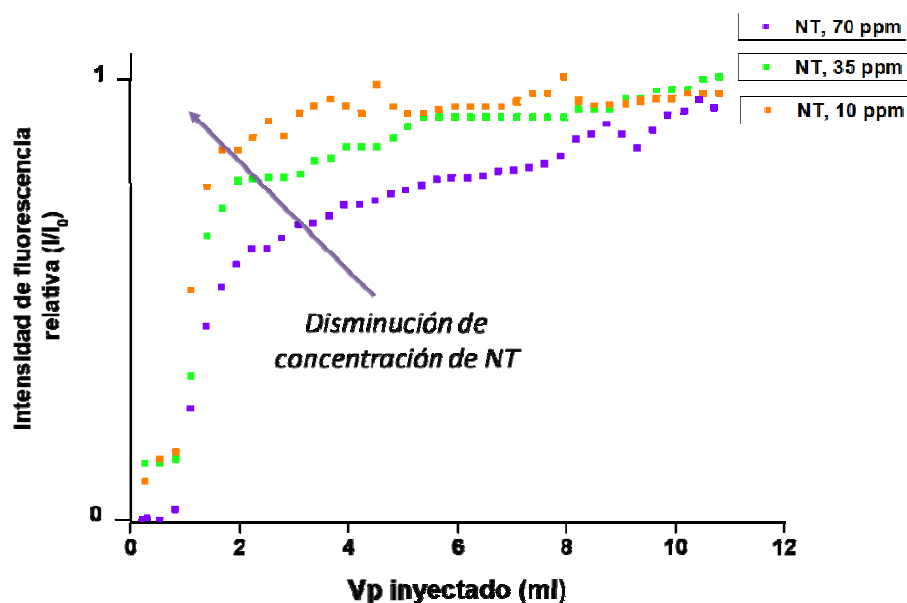


Figura 6.5: curvas de recuperación obtenidas a partir de la inyección de NT en concentraciones de: 70 ppm (violeta), 35 ppm (verde) y 10 ppm (naranja).

A partir de las curvas de recuperación obtenidas de los ensayos de flujo de los NT en la roca en función de la concentración (figura 6.5) se observa que las tres concentraciones inyectadas (70, 35 y 10 ppm) pudieron ser detectadas de manera exitosa. Adicionalmente, en todas las

curvas se presenta un *plateau* en la señal de fluorescencia relativa, correspondiente con el máximo de recuperación del producto, aproximadamente igual en los tres casos. Este valor constante indica que todo el espacio poral del *plug* fue impregnado con el trazador. Por lo tanto, dependiendo de la concentración ensayada se debe barrer un número distinto de V_p para observar dicho efecto. En la curva correspondiente a la dispersión de 10 ppm de NT, el *plateau* se alcanza a un volumen inyectado cercano a los 3 V_p , mientras que para la dispersión de 35 y 75 ppm esto ocurre aproximadamente a los 5 y 8 V_p respectivamente.

El retraso presentado en los primeros volúmenes porales inyectados, puede ser atribuido a algún tipo de adsorción y/o posible entrapamiento mecánico entre el NT y la roca.¹²

A partir de los resultados obtenidos de este estudio se concluye que la concentración de NT óptima a inyectar es de 10 ppm, dado que con esta dispersión existe un mínimo grado de adsorción y rápidamente se alcanza el valor máximo de recuperación.

Como se discutió en la introducción del capítulo, el mecanismo que dicta la movilidad de un dado nanomaterial a través de un medio poroso no es único y puede darse la conjunción de más de uno. Entre ellos, interacciones del tipo fisicoquímicas, reversibles o irreversibles, entrapamientos por reducción en las canalizaciones de la roca, entrapamientos por aceleración en las gargantas porales del fluido en el cual están dispersos los NT, entre otros.

Con el objetivo de evaluar la naturaleza de la interacción (reversible o irreversible) entre el NT y la roca, se llevó a cabo un segundo tipo de ensayo de flujo. En el mismo se empleó una concentración de 10 ppm de NT (previamente establecida como valor óptimo). Luego del pasaje de aproximadamente 170 ml de NT, el ensayo se continuó con la inyección de agua sintética de 9000 ppm de salinidad, manteniendo el caudal constante. De esta manera, fue posible obtener la curva de recuperación completa del NT.

En la figura 6.6 se muestra la curva de recuperación del NT. La respuesta del trazador no retenido es representada mediante línea de puntos en azul.

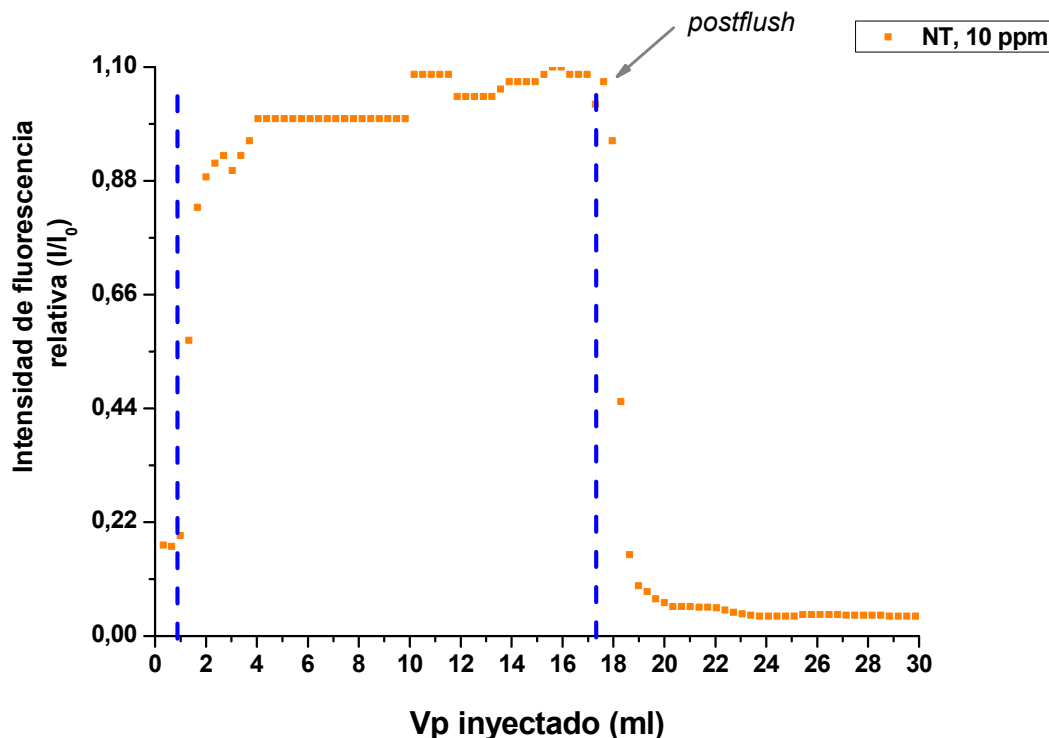


Figura 6.6: curva de recuperación obtenida para la dispersión de NT 10 ppm (naranja). Respuesta ideal de trazador no retenido (azul).

A partir de la curva de recuperación obtenida para la inyección de una dispersión de 10 ppm de NT (figura 6.6) se observa un ligero retraso inicial respecto al no retenido, alcanzándose el *plateau* en la señal relativa luego de haber inyectado aproximadamente 2 Vp. Como se indicó previamente, este comportamiento es indicativo de una posible interacción con la roca. La región descendente de la curva, correspondiente al barrido del trazador con agua salina de 9000 ppm (*postflush*), muestra la recuperación del trazador retenido, dado que la señal de emisión fluorescente no desciende a cero de manera inmediata. Dicho proceso ocurre si la interacción existente es de tipo reversible, dado que si se presentase una adsorción de tipo irreversible no se observaría emisión fluorescente al realizar el *postflush*. Para estimar el porcentaje de recuperación de los NT, se realizó el cálculo de balance de masa, a partir del cual se obtuvo una recuperación de aproximadamente el 100 %.

Según los trabajos ya reportados, no es frecuente hallar valores de recuperación del 100 % a partir de ensayos de flujo con nanomateriales.^{19,23} Este es un resultado, a nuestro entender, sin precedentes similares. N. Agenet²¹ ha reportado niveles de recuperación similares en el estudio de migración en medio poroso de NP fluorescentes funcionalizadas, con la salvedad de que las mismas poseen un dopaje con Eu para exaltar la emisión fluorescente. Adicionalmente, el proceso de síntesis conlleva varias etapas. Mediante el presente trabajo de tesis se obtuvo un valor óptimo de recuperación a partir de un sistema experimental sencillo y versátil.

Los resultados de migración obtenidos permiten entonces concluir que la funcionalización superficial de los núcleos fluorescentes (NPF) con un recubrimiento polimérico zwitteriónico es indispensable para lograr la recuperación de alrededor del 100 % del trazador inyectado, en el tiempo de duración del ensayo. Por otro lado, dado que el tiempo de arribo inicial fue muy similar para ambos productos, las partículas sin recubrimiento podrían representar potenciales trazadores en función del objetivo que se persiga. En este último caso debería de tenerse en cuenta el grado de retención para el adecuado cálculo de la concentración a inyectar.

6.3 Conclusiones

El objetivo principal de esta etapa consistió en evaluar la migración de los productos desarrollados a lo largo del trabajo de tesis, NPF y NT (partículas sin y con polímero superficial respectivamente), a partir de ensayos de flujo en medio poroso.

En la primera parte del capítulo se discutieron los estudios realizados respecto a la elección y detección de un trazador ideal, que no presentase retención alguna en la roca de tipo Bentheimer. Dado que los *plugs* fueron saturados con agua sintética de salinidad igual a 9000 ppm y los NT se inyectaron en una matriz acuosa de igual composición, pero mayor concentración de sales se propuso como trazador no retenido dicho pulso de salinidad.

A partir de los resultados obtenidos, se concluyó que la variación en la concentración de sales en la solución inyectada presenta un comportamiento que se corresponde con el de un trazador ideal (figura 6.3). Asimismo, se demostró que mediante la medida del índice de refracción podía llevarse a cabo la detección, sin interferencia por presencia de NT o crudo, en la solución a analizar. Se obtuvo así la curva de referencia para luego interpretar el comportamiento del NT. Estos resultados, permitieron establecer una alternativa al agua tritiada, que es el trazador ideal utilizado en casi la totalidad de los ensayos de flujo, obteniéndose los mismos resultados sin necesidad de emplear material radioactivo. Adicionalmente, el monitoreo del avance a través del medio poroso se hizo utilizando un refractómetro portátil, lo que simplifica la etapa analítica.

Una vez definido el trazador ideal, se evaluó la migración de las nanopartículas fluorescentes sin recubrimiento polimérico (NPF) a través de la roca de tipo Bentheimer. Para ello se realizó el estudio de flujo inyectando una dispersión de concentración igual a 10 ppm. Como resultado se obtuvo una curva de recuperación (figura 6.4) que evidenció el pasaje de estas a través del medio poroso, pero con una notable retención, probablemente a raíz de una combinación de mecanismos de carácter reversible e irreversible. En el tiempo de duración del ensayo, no fue posible la recuperación total del producto inyectado. A partir de los cálculos de balance de masa se pudo estimar una recuperación aproximada del 16 %.

Posteriormente, se estudió la migración de las partículas con recubrimiento polimérico (NT). Dicho estudio que se desarrolló en dos etapas. En la primera se evaluó el efecto generado en la migración a partir de la variación en la concentración inyectada. Se logró la detección de

manera exitosa de las tres concentraciones ensayadas (75, 35 y 10 ppm, figura 6.5), alcanzándose un *plateau* en valor de la señal relativa correspondiente al máximo de recuperación del producto, aproximadamente igual en los tres casos. Adicionalmente, se observó que el avance del trazador a través de la roca se da de manera más rápida a menor concentración inyectada, logrando a menor V_p inyectado, el máximo de recuperación con la dispersión de 10 ppm de NT. Dicha concentración que se estableció como óptima para realizar la inyección. El retraso en el arribo del trazador, observado en los tres casos, se adjudicó a una posible interacción entre la roca y las partículas.

La existencia, en los tres casos, del *plateau* en la señal relativa coincidente con el máximo de recuperación posible, permitió concluir que los NT resultaron ser accesibles a la totalidad del volumen poral de la muestra.

Para comprender el tipo de interacción presentada entre los NT y la roca, se llevó a cabo un cuarto ensayo de flujo en el que se inyectó una dispersión de 10 ppm de NT y se finalizó el barrido con un *postflush* de agua sintética de 9000 ppm de salinidad, manteniendo constante el caudal, con el objetivo de reconstruir la curva de avance completa del NT. Como resultado se obtuvo una curva de recuperación (figura 6.6) muy similar a la correspondiente al trazador ideal. Se alcanzó el *plateau* en la señal relativa en el valor unitario aproximadamente a partir de los 2 V_p inyectados. La región final de la curva, correspondiente al *postflush*, presentó un decaimiento paulatino en la señal relativa. Dicha disminución indica la recuperación del trazador demorado inicialmente. En consecuencia, se concluyó que la interacción es de tipo reversible. Adicionalmente, mediante los cálculos de balance de masa se pudo estimar una recuperación cercana al 100 %. Este valor es coincidente con el reportado por N. Agenet para NP de sílice fluorescentes dopadas con Eu y funcionalizadas superficialmente a través de un proceso de síntesis en varias etapas. Con lo cual, resulta relevante destacar que en el presente trabajo de tesis se logró el máximo de recuperación a partir de un producto desarrollado mediante un proceso de síntesis sencillo, versátil y más económico (el dopaje con tierras raras encarece de manera considerable el proceso).

Mediante los estudios de flujo realizados, se pudo concluir que ambos productos desarrollados en el trabajo de tesis, NPF y NT, migran de manera exitosa a lo largo de la roca de tipo Bentheimer, en medio elevadamente salino. Lográndose una recuperación aproximada del 100 % para el caso de los NT, resultado que evidencia la eficacia del recubrimiento polimérico zwitteriónico. Adicionalmente, se estableció el monitoreo de la salinidad como trazador ideal alternativo al agua tritiada, logrando los mismos resultados, mediante una implementación y análisis más sencillo y robusto.

6.4 Referencias

-
- 1 M.J. Biggs, S.J. Humby, U. Tuzun. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 1271-1288.
 - 2 J. Zhan, T. Zheng, G. Piringer, C. Day, G.L. Mcpherson, Y. Lu, K. Papadopoulos, V.T. John. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 8871.
 - 3 Y. Liu, S.A. Majetich, R.D. Tilton, D.S. Sholl, G.V. Lowry. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 1338.
 - 4 L.J. Zhao, J.R. Peralta-Videa, J.A. Hernandez-Viezcas, J.Hong, Jorge L. Gardea-Torresdey. *J. Nanopart. Res.* **2012**, 17, 229-242.
 - 5 A. I. El-Diasty, A. M. S. Ragab. *SPE North Africa Technical Conference and Exhibition.* **2013**, SPE- 164716-MS.
 - 6 S. Ayatollahi, M. Zerafat. *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference.* **2012**, 1-15, SPE – 157094 – MS.
 - 7 T. Skauge, K. Spildo, A. Skauge. *Society of Petroleum Engineers.* **2010**, SPE-129933-MS.
 - 8 M. Cocuzza, F. Pirri, V. Rocca, F. Verga, P. Torino. *Offshore Mediterranean Conference and Exhibition.* **2011**, 1-17.
 - 9 J. Wu, J. He, O. Torsater, Z. Zhang. *Society of Petroleum Engineers.* **2012**, SPE-156995-MS.
 - 10 S.W. Jeong, S.D. Kim. *J. Environ. Monit.* 11, **2009**, 1595-1600.
 - 11 Zhang, T., Espinosa, D., Yoon, K. Y., Rahmani, A. R., Yu, H., Caldelas, F. M., Huh, C. *Offshore Technology Conference.* **2011**, OTC-21212-MS.
 - 12 B. Najafiazar, J. Yang, C.R. Simon, F. Karimov. *Society of Petroleum Engineers.* **2016**, SPE – 180064 -MS.
 - 13 E. Rodriguez, M. Roberts, H. Yu, C. Huh, S. Lawrence. *Society of Petroleum Engineers.* **2009**, SPE-124418-MS.
 - 14 P.H. Nelson. *AAPG Bulletin.* **2009**, 93 (3), 329–340.
 - 15 D. K. Agrawal. *Nanoparticles transport through porous media for Enhanced Oli Recovery.* Tesis Doctoral. Universidad de Houston, Departamento de Quimica e Ingenieria Biomolecular, **2012**.

-
- 16 A.E. Peksa, Karl-Heinz A.A Wolf, Pacelli L.J. Zitha. *Marine and Petroleum Geology*. 67, **2015**, 701-719.
- 17 E. S Ellis, D. Kosynkin, M. N. Askar. *Society of Petroleum Engineers*. **2016**, SPE- 182773 – MS.
- 18 T. Zhang, M. Murphy, H. Yu, H. G. Bagaria, K. Y. Yoon, , B. M. Nielson, S. L. Bryant. *Society of Petroleum Engineers*. **2013**, SPE – 166346.
- 19 H.F. Lecoanet, J-Y Bottero, M.R. Wiesner. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38 (19), 5164–5169.
- 20 R.A. Greenkorn. *Society of Petroleum Engineers*. **1962**, SPE-169-PA.
- 21 A. Satter, R.H. Widmyer, Y.M. Shum, C.E. Howard. *United States Patent*. **1981**. 4,273,187.
- 22 N. Agenet, P. Perriat, T. Brichart, N. Crowther, M. Martini, O. Tillement. *Society of Petroleum Engineers*. **2012**, SPE-157019
- 23 M. Alaskar, M.F. Ames, S. Connor, C. Liu, Y. Cui, K. Li, R.N. Horne. *Society of Petroleum Engineers*. **2011**, SPE- 146752

Capítulo 7

Conclusiones generales y perspectivas

A lo largo del presente trabajo de tesis doctoral se buscó el desarrollo de una nueva clase de trazador que permitiera seguir el recorrido de los fluidos acuosos inyectados en el reservorio.

Para ello se propuso el diseño de un Nanotrazador (NT) basado en Nanopartículas (NP) de sílice híbridas, del tipo núcleo-cáscara, fluorescentes y estables en las condiciones características de los pozos petroleros argentinos (elevada salinidad).

El trabajo se inició a partir del estudio de las primeras etapas de la síntesis de las NP de sílice con las cualidades buscadas para el núcleo del NT. Los requisitos para esta etapa consistían en obtener NP de un diámetro controlado, cercano a los 100 nm y una funcionalización, tanto interna como superficial, con grupos amino. La selección del tamaño fue establecida para favorecer la migración a través de la roca reservorio. Las distintas modificaciones del núcleo del NT a lo largo del desarrollo de la síntesis alterarían su tamaño, con lo cual fue necesario restringir el valor de este desde el comienzo de la misma. Por otro lado, los grupos amino estaban destinados a permitir el encapsulamiento de la sonda fluorescente y el crecimiento superficial del polímero.

Lograr la producción de NP sílice de diámetro cercano a los 100 nm fue el primer desafío del trabajo, el cual fue alcanzado mediante la modificación de la ruta clásica de síntesis reportada por Stöber. Se demostró que mediante la misma, sin modificaciones, se obtienen partículas con un diámetro medio de 200 nm. Luego de estudiar el efecto de diversas variables sobre el tamaño de partícula se concluyó que, reduciendo la relación de hidrólisis ($R_h = [H_2O]/[TEOS]$), el tiempo de reacción y la concentración de catalizador, se pueden obtener NP de sílice con un diámetro medio de 80 nm y una dispersión de tamaños controlada. Este resultado fue alcanzado sin recurrir al uso de plantillas, como surfactantes, ni procesos de síntesis de recrecimiento en varias etapas para limitar el tamaño y controlar la dispersión de estos.

Una vez logrado el primer objetivo, se complejizó el sistema de estudio a partir de la incorporación de grupos amino a las NP de sílice. Siguiendo la ruta de co-condensación, en un solo paso de síntesis, se incorporó junto al TEOS el organosilano APTES, portador del grupo amino. Debido a que ambos alcóxidos presentaban velocidades de hidrólisis y condensación diferentes, la homogeneidad de la red de óxido crecida era dependiente de la relación de concentraciones entre ambos. A raíz de esto, y considerando las cualidades propias del APTES, el mismo se incorporó en un 5 % relativo a TEOS, para generar una mínima perturbación en el sistema experimental. Se estudiaron dos protocolos de síntesis (A y B), en los cuales se varió el orden de agregado de los alcóxidos al medio de reacción. A partir de los resultados obtenidos mediante la caracterización morfológica de los productos de síntesis, se demostró que la incorporación del APTES no modifica de manera significativa la forma, tamaño ni dispersión de las partículas obtenidas. Sin embargo, mediante la caracterización química de los productos, se concluyó que la distribución de grupos amino en la NP era dependiente del protocolo seguido. Las diferencias observadas se atribuyeron a la homogeneidad del sistema inicial de reacción. Incorporando los alcóxidos en el último paso (protocolo A), a un medio que ya contiene el resto de los reactivos (agua y catalizador) se obtiene un 35 % de grupos amino accesibles al medio, mientras que, si son añadidos al solvente previo a la incorporación del agua y el catalizador (protocolo B), el resultado es de un 11 %.

La segunda etapa correspondiente a la síntesis del núcleo del NT consistió en el desarrollo de una ruta experimental que permita incorporar la sonda fluorescente, FITC, y los grupos amino superficiales en un solo paso. Dicha meta fue lograda a partir de la modificación del protocolo

B seguido para la incorporación de los grupos amino. Se escogió dicho protocolo dado que a partir del mismo se obtuvieron NP con un mayor porcentaje de grupos amino en el interior. A partir de los estudios realizados, se concluyó que las condiciones óptimas para incorporar la sonda emisora y obtener una suspensión de NP libre de reactivos sin reaccionar, consistían en emplear un exceso de APTES, 25 % relativo a TEOS (con dicho exceso se aseguró la formación de un aducto con el fluoróforo, previo a incorporarlo al medio de reacción); prolongar la síntesis por un periodo de 24 h e incrementar los ciclos de lavado del producto.

A partir de la caracterización morfológica y química de los materiales, se demostró que la incorporación del FITC no modifica significativamente el tamaño de las partículas obtenidas (NPF) ni la proporción de grupos amino superficiales. Asimismo, mediante las técnicas de fluorescencia molecular, se concluyó que la molécula fluorescente fue exitosamente encapsulada en el interior de las partículas demostrando que su emisión, alrededor de los 516 nm, no se ve afectada por las condiciones del entorno. La distribución de la molécula fluorescente en la NP comprende dos microambientes diferenciados: uno de ellos caracterizado por una elevada concentración local de grupos propilamino, y el otro definido por la ausencia de solvatación y la interacción con grupos silanoles propios de la matriz. Ambos entornos localizados en el interior de la partícula.

Una vez desarrollada la ruta experimental que permitió la incorporación de dos funciones al núcleo de los NT: una sonda fluorescente y los grupos amino superficiales, (sin alterar de manera significativa el tamaño de los mismos), se evaluó la versatilidad del proceso. Para ello, sin alterar el protocolo experimental, se incorporó como sonda el TRICT en lugar del FITC. Como resultado de ello se obtuvo un producto (NPR) con cualidades muy similares al producto previo (NPF), pero con una emisión distintiva con un máximo alrededor de 580 nm. Mediante los resultados obtenidos de la caracterización química y de las técnicas de fluorescencia molecular, se demostró la exitosa incorporación de la nueva sonda y los grupos amino superficiales en las NPR. La distribución de éstos fue ligeramente diferente a la obtenida en las NPF. En este caso, se obtuvo un porcentaje de grupos amino superficiales algo mayor, y el fluoróforo distribuido en dos regiones bien diferenciadas dentro de la partícula. Una fracción del TRITC se localizó en un entorno compacto, en la región central de la partícula y aislado del medio, mientras que el resto lo hizo en un entorno más expandido, poroso y parcialmente permeable al medio.

En esta segunda etapa del trabajo, fue posible desarrollar una ruta de síntesis que no sólo permitió la bifuncionalización de las partículas, en un solo paso de síntesis, sino también variar la sonda fluorescente incorporada sin alterar el protocolo experimental. Esto último, permitiría la obtención de más de un tipo de NT con propiedades de emisión características y distinguibles.

Habiendo desarrollado las NP fluorescentes (NPF) con las cualidades buscadas para el núcleo del NT, se avanzó hacia la última fase correspondiente a la etapa de desarrollo de la síntesis. Se buscó así crecer un recubrimiento polimérico zwitteriónico sobre la superficie de las NPF para obtener un NT coloidalmente estable en medio acuoso con elevada salinidad. Para alcanzar dicha meta, se escogió la ruta de síntesis radicalaria ATRP empleando Br-isobutirato

enlazado a la superficie de las NPF como iniciador, MEDSAH como monómero, Cu(I)/Cu(II) como cupla catalítica, bipyridina como complejante del cobre y una mezcla de agua/metanol como solvente. Se estudiaron dos rutas de síntesis (A y B) donde se varió el orden de agregado de los reactivos al medio de reacción, afectando así el factor desencadenante de la polimerización, siendo en el primer caso el agregado del monómero y en el segundo la incorporación de las NPF funcionalizadas con Br-isobutirato. Adicionalmente, siguiendo la ruta A, se estudiaron tres protocolos (A1, A2 y A3), donde se evaluó el efecto de la concentración de Cu(II) sobre la homogeneidad de la cobertura polimérica crecida. A partir de este estudio se demostró que la presencia de Cu(II) modifica el grado de recubrimiento de la superficie de las NPF. Se sugirió que, debido a su función de moderar la actividad catalítica del Cu(I), aumentar su concentración lleva a la inhibición total o parcial la activación de los centros radicalarios, lo que conduce a la existencia de zonas carentes de polímero. Tal hecho influye directamente sobre la estabilidad de las partículas en la matriz acuosa salina. Mediante el protocolo A1, donde se usó la mayor proporción de Cu(II) respecto a Cu(I) (60 %), se obtuvieron partículas (NT-A1) coloidalmente inestables en agua salina y estables en tolueno. Al disminuir la proporción de Cu(II) relativa a Cu(I) se logró la estabilidad coloidal buscada en el producto de síntesis; dicho resultado se alcanzó mediante los protocolos A2 y A3, donde se empleó un 10 % y 0 % de Cu(II) respectivamente. A raíz de los resultados obtenidos, el protocolo A1 se descartó para el desarrollo de un NT hidrofílico, aunque podría ser utilizado para la producción de potenciales NT hidrófobos.

A partir de la caracterización morfológica y química de los productos NT-A2 y NT-A3 se concluyó que, si bien ambos productos poseían la cobertura polimérica, el grado de recubrimiento superficial no fue el mismo. En el caso de los NT-A2, los resultados resultan compatibles con el crecimiento de cadenas poliméricas con un distanciamiento considerable, lo que conduce a la interacción intercatenaria, generando cúmulos de partículas estables en medio salino. Tal observación condujo a descartar dicho producto como potencial NT. Por otro lado, en el caso de los NT-A3, se observó un crecimiento más homogéneo de las cadenas. De todos modos, a partir de los estudios de emisión de fluorescencia, se demostró que dicho producto perdía estabilidad cuando la concentración era superior a las 50 ppm. Nuevamente, las diferencias observadas entre los productos de ambos protocolos se explicaron considerando la presencia de Cu(II) en el sistema. En el protocolo NT-A3, donde dicho elemento no fue incorporado, se obtuvo el mayor grado de recubrimiento superficial. Sin embargo, mediante la ruta de síntesis A no fue posible el crecimiento de una cáscara polimérica que cubriera la totalidad de la superficie de los núcleos fluorescentes durante el tiempo de reacción estudiado.

Con el objetivo de optimizar el recubrimiento superficial de las partículas se llevó a cabo una ruta alternativa de síntesis (ruta B). En ésta se modificó el orden de incorporación de los reactivos al medio de reacción para cambiar el factor desencadenante de la polimerización. En este caso, el agregado de los núcleos fluorescentes, NPF, funcionalizados con Br-isobutirato fue el desencadenante. El tiempo de reacción se modificó considerablemente (24 h en lugar de 15 minutos), alterando por completo la cinética del proceso. A partir de la caracterización morfológica y química del producto obtenido (NT-B), se corroboró la cobertura total de la superficie. Asimismo, mediante los estudios de emisión de fluorescencia se demostró su

estabilidad coloidal en medio salino en todo el rango de concentraciones estudiado. Por último, se evaluó la estabilidad de los mismos en las condiciones de salinidad y temperatura representativas de un pozo modelo de campo maduro del sur argentino. Como resultado se observó una fluctuación aleatoria (aproximadamente de un 20 %) en la emisión fluorescente a lo largo de un periodo de cuatro meses y medio.

Los estudios realizados sobre la ruta de polimerización permitieron demostrar que el factor desencadenante de la polimerización juega un rol clave en el control de la cinética del proceso, y en consecuencia sobre la homogeneidad de la cobertura obtenida. A partir de la ruta B se obtuvo el producto que reunía todas las características deseadas para ser utilizado como NT.

El principal requisito que debe cumplir un Nanotrazador (NT) para poder ser aplicado en ensayos de campo es que pueda recorrer la distancia establecida entre los pozos de testeo (inyector/productor) exhibiendo una retención mínima o nula. Es por ello que en el capítulo final de esta tesis se describieron los ensayos de flujo realizados, a escala de laboratorio, con el objetivo de evaluar la performance de los productos desarrollados, NPF y NT. En tales estudios se empleó una roca modelo, de tipo arenisca Bentheimer, que simula el medio poroso del reservorio.

En primer lugar, fue necesario, seleccionar y estudiar el comportamiento de un trazador ideal no retenido para disponer de un sistema de referencia. Si bien el trazador ideal ampliamente utilizado en los ensayos de esta clase es el agua tritiada, al tratarse de un material radioactivo se requieren de conocimientos específicos para su manipulación como así también instrumental determinado para su análisis, no disponible en nuestros laboratorios. Por ello se buscó otra alternativa, la que a su vez implicaría menos requisitos para la implementación de los NT que se buscan desarrollar y evaluar. Asimismo, se evaluó la migración de los núcleos fluorescentes sin recubrimiento polimérico (NPF).

Mediante los estudios de flujo realizados, se demostró que ambos productos desarrollados en el trabajo de tesis (NPF y NT) migraron de manera exitosa a lo largo de la roca de tipo Bentheimer en medio elevadamente salino. Lográndose una recuperación aproximada del 100 % para el caso de los NT y del 16 % para los NPF. Dicho resultado evidenció la eficiencia del recubrimiento polimérico zwitteriónico para evitar las posibles interacciones con la roca. Adicionalmente, se estableció el monitoreo de la salinidad como trazador ideal alternativo al agua tritiada, logrando los mismos resultados, mediante una implementación y análisis más sencillo y robusto.

En resumen, a lo largo del presente trabajo de tesis se recorrieron todas las etapas necesarias para el completo desarrollo de un nuevo producto con potencial aplicación tecnológica. Iniciando el estudio con la optimización del proceso de síntesis a partir del sistema más sencillo (NP de sílice puras), incorporando posteriormente las distintas funciones químicas necesarias, realizando un estudio detallado de cada etapa. Esto permitió desarrollar una nueva clase de trazador, un NT a la medida de las condiciones de los pozos petroleros argentinos. El próximo desafío por afrontar será la evaluación de la factibilidad económica y operacional de llevar el producto del laboratorio al campo.

